Chio. 115/3

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

FÜNFTER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE

VON

DR. HERMANN KOLBE,
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Leipzig.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1878.

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

VON

DR. HERMANN KOLBE,
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Leipzig.

IN DREI BÄNDEN.

DRITTER BAND.

ERSTE ABTHEILUNG

BEARBEITET VON

DR. E. VON MEYER UND DR. A. WEDDIGE,
a. o. Professoren an der Universität Leipzig.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1878.

Alle Rechte vorbehalten.

KÖNIGL. BAYER. BIBLIOTHEK BAMBERG

VORBEMERKUNG.

Als den Unterzeichneten von Herrn Professor Dr. H. Kolbe der Wunsch ausgesprochen wurde, sie möchten die Herausgabe der ersten Abtheilung des dritten Bandes seines Lehrbuchs der organischen Chemie übernehmen, mit welcher das ganze Werk seinen Abschluss erreicht, haben sich dieselben, in Würdigung der mit der Lösung dieser Aufgabe verbundenen Schwierigkeiten, nur zögernd und schwer entschlossen, sich der Arbeit zu unterziehen. — Wer der Entwickelung der organischen Chemie in der seit dem Erscheinen der ersten beiden Bände des Lehrbuchs verflossenen Zeit gefolgt ist, weiss, dass die Vorstellungen über die chemische Constitution der organischen Verbindungen mancherlei Wandlungen erfahren haben, welchen Rechnung getragen werden muss.

Sind auch gerade die in dieser Abtheilung behandelten Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen weniger, als andere Körperclassen, von der veränderten Anschauungsweise berührt, so ist doch auch bei jenen der Einfluss dieser Wandlungen merklich genug gewesen.

Die Stickstoffverbindungen, welche den weitaus grössten Theil bilden, gliedern sich in mehrere Capitel. An die zuerst abgehandelten zahlreichen Amine und Ammoniumbasen sind die Azo- und Diazo-Verbindungen, welche zu einzelnen Aminen in naher Beziehung stehen, angereiht. Daran schliessen sich die Amide organischer Säuren. Die Verbindungen endlich, über deren chemische Constitution wir nichts Näheres wissen, die Alkaloïde im weitesten Sinne, bilden den Schluss der langen Reihe von Stickstoffverbindungen. — Auf diese folgen in besonderen Abschnitten die Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen.

Um den Leser in den Stand zu setzen, sich über Manches, was nicht ausführlich behandelt werden konnte, zu orientiren, und um ihm zugleich das Studium von Originalabhandlungen zu erleichtern, sind zahlreiche Literaturnachweise gegeben.

Eine, gegenüber den früher erschienenen Bänden dieses Lehrbuchs eingetretene Aenderung: die Einführung der verdoppelten Atomgewichte für Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel und die meisten Metalle, bedarf wohl keiner Rechtfertigung.

Das in diesem Bande bearbeitete Material haben die Unterzeichneten in der Weise unter sich getheilt, dass E. v. Meyer die Capitel: Amine und Ammoniumbasen mit Radicalen der Fettsäurereihe, Azo- und Diazoverbindungen, Säureamide, Alkaloïde, Arsen- und Antimonverbindungen, A. Weddige die übrigen Abschnitte: Aromatische Amine und Ammoniumbasen (incl. Anilinfarben, Naphtylamin), und Phosphorverbindungen bearbeitet hat.

Leipzig, am 8. März 1878.

Ernst von Meyer. Anton Weddige.

Inhalt des dritten Bandes (erste Hälfte).

Seite

Einleitung . 1

Organische Derivate des Ammoniaks 1

Methyl-Amine und Ammoniumbasen 6

Methylamin 6. Methylaminsalze 12. Dimethylamin 14. Salze des Dimethylamins 15. Trimethylamin 15. Salze des Trimethylamins 17. Tetramethylammoniumverbindungen 18. Jodtetramethylammoniumsalze 21.

Aethyl-Amine und Ammoniumbasen 21

Aethylamin 22. Salze des Aethylamins 30. Diäthylamin 32. Nitrosodiäthylamin 34. Salze des Diäthylamins 35. Methyläthylamin 35. Triäthylamin 35. Salze des Triäthylamins 37. Teträthylammoniumoxydhydrat 38. Salze desselben 38. Aethyltrimethylammoniumverbindungen 42. Methyltriäthylammoniumverbindungen 42. Jodmethyltriäthylammoniumverbindungen 43. Bromäthyltrimethylammoniumverbindungen 44. Oxäthyltrimethylammoniumverbindungen 45. Oxyneurin oder Betain 46. Salze des Betains 47. Oxäthyltriäthylammoniumverbindungen 48. Triäthyloxacetylammoniumchlorür 48. Aethylenoxydbasen 49.

Propyl-Amine und Ammoniumbasen 51

Propylamin 51. Salze des Propylamins 53. Propyltriäthylammoniumsalze 54. Isopropylamin 54. Salze desselben 55. Diisopropylamin 56. Triisopropylamin 56. Trimethylglycerammoniumverbindungen 56.

Butyl-Amine und Ammoniumbasen 57

Normales Butylamin 57. Salze desselben 58. Normales Dibutylamin 58. Normales Tributylamin 59. Isobutylamin 59. Salze desselben 61. Di- und Triisobutylamin 61. Trimethylcarbinamin 62.

Amyl-Amine und Ammoniumbasen 64

Amylamin 64. Salze desselben 66. Diamylamin 67. Triamylamin 68. Tetramylammoniumverbindungen 68. Amyltriäthylammoniumoxydhydrat 70. Amyldiäthylamin 70. Amylmethyldiäthylammoniumoxydhydrat 70. Amylmethyläthylamin 71. Isoamylamin 71.

Seite

Hexyl-Amine etc. 73

Hexylamin 73. Dihexylamin 74. Isohexylamin 74. Heptylamin 74. Triheptylamin 75. Octylamin 76. Nonylamin 76. Tricetylamin 77.

Vinylbasen . 78

Divinyloxyäthylidenamin 79. Tetravinylammoniumoxydhydrat 80. Vinyltrimethylammoniumverbindungen 80.

Allyl-Amine und Ammoniumbasen 81

Allylamin 81. Salze des Allylamins 83. Oxyallylamin 84. Diallylamin 84. Dimonochlorallylamin 85. Dimonobromallylamin 85. Didichlorallylamin 86. Triallylamin 87. Tetrallylammoniumoxydhydrat 87. Allyläthylamin 88. Allyldiäthylamin 88.

Acetonamine (Anhang zu den Monaminen) 89

Diacetonamin 89. Triacetonamin 90. Dehydrotriacetonamin 90.

Diamine und Diammoniumbasen 92

Aethylendiamine . 92

Aethylendiamin 93. Aethylendiäthyldiamin 95. Aethylenteträthyldiamin 95. Diäthylendiamin 96. Diäthylendiäthyldiamin 96. Triäthylendiamin 96.

Propylendiamin . 97

Oxypropylendiamin 97.

Butylendiamin . 98

Anhang zu den Diaminen 99

Monochloroxalmethylin 99. Monochloroxaläthylin 99. Methenyldiamin 99. Isuretin 100.

Triamine . 101

Aethylentriamine 101. Diäthylentriamin 102. Triäthylentriamin 102.

Kyanmethin 104. Salze desselben 105. Chlorkyanmethin 106. Bromkyanmethin 106. Kyanäthin 106.

Butenyltriamin 107.

Tetramine . 107

Hexamethylentetramin 108. Triäthylentetramin 109. Derivate desselben 109. Pentäthylenteträthyltetrammoniumverbindungen 109.

Einleitung zu den „aromatischen Aminen“ . . . 111

Isomerien der aromatischen Verbindungen 117.

Amine und Ammoniumbasen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} . 120

Monamine . 124

Anilin . 124

Darstellung desselben 126. Salze des Anilins 132. Additionssalze des Anilins 135.

Substitutionsproducte des Anilins 135. Orthochloranilin 137. Parachloranilin 138. Metachloranilin 141. Dichloraniline 141. Trichloranilin 142. Tetrachloranilin 143. Monobromaniline 143. Dibromaniline 145. Tribromaniline 147. Tetrabromanilin 147. Pentabromanilin 148. Chlordibromanilin 148. Parajodanilin 149. Metajodanilin 152. Orthonitroanilin 152. Paranitroanilin 153. Metanitroanilin 154. Dinitroaniline 157. Trinitroanilin 158. Chlornitroaniline 159. Dichlor-

Seite

nitroanilin 160. Chlordinitroanilin 160. Bromnitroaniline 161. Dibromnitroaniline 162. Tribromnitroaniline 163. Bromdinitroanilin 164. Nitrojodanilin 164.

Sauerstoffhaltige Derivate des Anilins 165. Orthoamidophenol 166. Paramidophenol 167. Amidochlorphenol 168. Amidonitrophenol 168. Amidonitrochlorphenol 168. Amidoanisole 169. Amidonitranisol 170. Amidodinitroanisol 170. Amidophenetol 171.

Schwefelhaltige Derivate des Anilins 171. Thioanilin 171. Amidophenylmercaptan 173.

Secundäre und tertiäre Anilinderivate 174. Methylanilin 176. Cyanmethylanilin 178. Dimethylanilin 178. Substitutionsderivate desselben: Chlordimethylanilin 178. Di- und Trichlordimethylanilin, Brom-, Nitro- und Dinitrodimethylanilin 179. Nitrosodimethylanilin 179. Salze des Nitrosodimethylanilins 180. Trimethylphenylammoniumverbindungen 182.

Aethylanilin 182. Salze desselben 183. Aethylchlor- und Aethylbromanilin 184. Diäthylanilin 184. Diäthylchloranilin 185. Nitrosodiäthylanilin 185. Methyläthylanilin 185. Triäthylphenylammoniumverbindungen 186.

Amylanilin 186. Diamylanilin, Methylamylanilin 187. Aethylamylanilin 188. Methyläthylamylphenylammoniumverbindungen 188. Cetylanilin 188. Dicetylanilin 189. Allylanilin 190.

Diphenylamin 190. Substitutionsproducte desselben 192. Nitrirte Diphenylamine 193. Methyldiphenylamin 195. Aethyldiphenylamin 195. Amyldiphenylamin 196.

Triphenylamin 196.

Anilinderivate mit zweiwerthigen Alkoholradicalen . . 197

Methylendiphenyldiamin 198. Aethylendiphenyldiamin 199. Diäthylendiphenyldiamin 200.

Anilinderivate mit Aldehydradicalen 201. Aethylidendiphenyldiamin 202. Trichloräthylidendiphenyldiamin 203. Diäthylidendiphenyldiamin 203. Diamylidendiphenyldiamin 204. Diönanthylidendiphenyldiamin 204. Furfuranilin 205.

Anilinderivate mit dreiwerthigen Radicalen 205. Methenyldiphenyldiamin 208. Aethenyldiphenyldiamin 209. Quintenyldiphenyldiamin 210.

Cyananilin 210. Salze desselben 211. Cyananilid 212. Diphenylcyanamid 213.

Toluidin . 214

Orthotoluidin 214. Chlor-, Brom-, Jod- und Nitro-Substitutionsproducte desselben 216 ff.

Paratoluidin 218. Salze desselben 220. Derivate des Paratoluidins: Chlorparatoluidin 220. Bromparatoluidin 221. Di- und Tribromparatoluidine 222. Nitroparatoluidine 223. Thioparatoluidin 223. Methyl- und Aethylparatoluidin 224. Oxäthylparatoluidin 224. Phenylparatoluidin 226. Diparatolylamin 227. Aethylendiparatolylamin 227. Triäthylentriparatolyltriamin 228. Diäthylidendiparatolyldiamin 228. Furfurparatoluidin 228.

Metatoluidin 229. Salze desselben 230. Derivate des Metatoluidins 231. Brommetatoluidin etc. 231. Nitrometatoluidin 232. Chlortoluidine von unbestimmter Constitution 232. Bromtoluidine 233. Jodtoluidin 234. Nitro- und Oxytoluidin 235.

Xylidin . 236

Paraxylidin 236. Chlor- und Nitroparaxylidin 237.

Metaxylidin 238. Nitroderivate desselben 238.

Xylidin des Anilinöls 239. Derivate desselben 239.

Aethylamidobenzol . 240

Seite

Amine der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} 241

Amidomesitylen 241. Nitroderivate 242.
Paracumidin 243. Cumidin 244. Nitrocumidin 245. Dimethylcumidin 245.
Cymidin, Amidoamylbenzol, Dimethylcymidin 246.

Diamine . 247

Phenylendiamin . 249

Orthophenylendiamin 249. Aethenylorthophenylendiamin 251. Benzenylorthophenylendiamin 252.
Paraphenylendiamin 253. Nitroderivate desselben 254.
Metaphenylendiamin 255. Nitrometaphenylendiamin 256. Phenylendiaminderivate von unbestimmter Constitution 257. Diamidonitrophenol 257.
Methylderivate des Phenylendiamins 258.
Triphenylendiamin 258.

Toluylendiamin . 259

α-Toluylendiamin 259. β-Toluylendiamin 260. Aethenyl- und Benzenyl-β-Toluylendiamin 261. γ-Toluylendiamin 262.

Xylendiamin . 263

Nitroxylendiamin 263. Aethenylxylendiamin 265.
Mesitylendiamin 265. Nitromesitylendiamin 266. Cumylendiamin 266.

Triamine . 267

Triamidobenzol . 268

α-Triamidobenzol 269. β-Triamidobenzol 270. Pikramin 270. Triamidophenol 272. Amidodiimidophenol 273. Triamidoresorcin 273. Amidodiimidoresorcin 273. Triamidoorcin 274. Amidodiimidoorcin 274.

Benzylamin und Homologe 276

Benzylamin . 277

Salze des Benzylamins 278.
Derivate des Benzylamins: Chlorbenzylamin, Phenylbenzylamin 279. Nitro- und Amidobenzylphenylamin 280. Benzylcyanamid, Cyanbenzylamin 281.
Dibenzylamin 282. Chlor- und Nitrodibenzylamin 283. Amido-, Aethyl-, Tolyl-Dibenzylamin 284. Nitroso- und Cyan-Dibenzylamin 285.
Tribenzylamin 285. Chlortribenzylamin 286. Nitro- und Amidotribenzylamin 287.

Xylylamin . 287

Dixylylamin, Trixylylamin 288.

Cuminamin . 289

Dicuminamin 289. Tricuminamin 290.

Diamine . 290

Hydrobenzamid 292. Trinitrohydrobenzamid 293.
Dibenzylidendiphenyldiamin 293. Dibenzylidentoluylendiamin 294.
Amarin 295. Diäthylamarin 295. Trinitroamarin 296.
Lophin 297. Hydrosalicylamid 298. Salicylanilid 298.
Hydroäthylsalicylamid 299. Anishydramid 299.
Benzenylphenyl- und Benzenyldiphenyldiamin 300.
Phenylacetdiamin 302. Diphenylacetdiamin 303.

Amine der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} 304

Seite

Paramidodiphenyl 304. Salze desselben 305. Substitutionsderivate desselben 305. Amidodiphenyl 307.

Diamidodiphenyl: Benzidin 307. Salze des Benzidins 308. Dibrombenzidin 309. Dinitro-, Diäthyl- und Teträthylbenzidin 310. Diphenylin 310.

Diamidodiphenylmethan, Diamidodibenzyl 311.

Nitroamidostilben 312. Diamidostilben 313.

Carbazol . 313

Acetylcarbazol, Carbazolin 315. Hydrocarbazol 316.

Acridin . 316

Salze des Acridins 317. Nitroacridin 318. Hydroacridin 319. Paranilin 320.

Anilinfarben . 321

Rosanilin 322. Constitution desselben 323. Darstellung 326. Salze des Rosanilins 328.

Substitutionsproducte des Rosanilins 329. Trimethylrosanilin 332. Tetramethylrosanilin 333. Jodgrün 334. Triäthylrosanilin 336. Mono-, Di- und Triphenylrosanilin 338. Tritolylrosanilin 339. Hydrocyanrosanilin 340. Leukanilin 340. Derivate des Leukanilins 341.

Violanilin 344. Mauvanilin 345. Chrysanilin oder Anilingelb 346. Derivate desselben 347.

Mauveïn 349. Salze des Mauveïns 350.

Anilingrün 350. Anilinbraun etc. und Anilinschwarz 351.

Amine des Naphtalins . 352

Naphtylamin . 352

α-Naphtylamin 352. Salze desselben 353. β-Naphtylamin 354. Derivate der Naphtylamine 355. Chlor-, Brom-, Nitro-Naphtylamin 355. Bromnitronaphtylamin 356. Amidonaphtole 357. Phenyl- und Tolylnaphtylamin 358.

Naphtylendiamin . 359

α-Naphtylendiamin 359. β-Naphtylendiamin 360. γ-Naphtylendiamin 361.

Derivate der Naphtylendiamine: Benzenylnaphtylendiamin 362. Diamidonaphtol 362. Diimidonaphtol 363. Oximidonaphtol 364. Trinaphtylendiamin 364. Triamidonaphtalin 365. Tetramidonaphtalin 366.

Azoverbindungen . 367

Azoderivate des Benzols . 368

Azoxybenzol 369. Substitutionsproducte desselben 370. Azobenzol 373. Substitutionsproducte desselben 374. Amidoazobenzol 375. Triamidoazobenzol 377. Oxyazobenzol 378. Hydrazobenzol 379. Substitutionsproducte desselben 381. Diphenin 382.

Azoderivate des Phenols . 383

Azophenol 383. Orthodichlorazophenol 383.

Azoverbindungen des Resorcins 385

Gemischte Azoverbindungen 385

Azonitromethylphenyl 386. Azonitroäthylphenyl 386. Azonitroäthylparatolyl 388. Azonitropropylphenyl 388.

Azoderivate des Toluols . 389

Azoxytoluol 389. Azotoluol 390. Hydrazotoluol 390.

Azophenylen 390. Amidoazophenylen 392.

Seite

Azoderivate des Naphtalins 393

Azonaphtalin 393. Amidoazonaphtalin 393. Azoxyanthracen 394.

Diazoverbindungen . 394

Diazobenzolverbindungen 397

Diazobenzolsalze 397. Chemisches Verhalten derselben 400. Amide des Diazobenzols 405. Diazoamidobenzol 406. Diazobenzolimid 409.

Substitutionsverbindungen der Diazobenzolverbindungen . 410

Chlorderivate 410. Bromderivate 411. Jodderivate 413. Cyanderivate 413. Nitroderivate 413. Substitutionsproducte des Diazoamidobenzols 414. Gemischte Diazoamidoverbindungen 416. Substitutionsproducte des Diazobenzolimids 417.

Diazophenole . 418

Salze des Para- und Ortho-Diazophenols 418.

Substitutionsproducte des Diazophenols 419. Diazonitrophenol 419. Diazodinitrophenol 420. Diazochlornitrophenol 420.

Diazoanisolverbindungen 421.

Diazotoluolverbindungen 422. Tetrazodiphenylverbindungen 424.

Diazonaphtalinverbindungen 425

Salze des Diazonaphtalins 425. Diazoamidonaphtalin 426.

Amidoamine (Hydrazine) 427

Amidodimethylamin 427. Amidoäthylamin 428. Amidoanilin 429. Aethylamidoanilin 432. Amidodiphenylamin 433. Amidoparatoluidin 434.

Beziehungen der Azo- und der Diazo-Verbindungen 435

Säureamide und Derivate derselben 437

Formamid . 440

Methylformamid 442. Aethyl- und Diäthylformamid 443. Formanilid 444.

Acetamid . 446

Substitutionsproducte desselben: Aethylacetamid 448. Acetanilid 450. Derivate desselben 451. Acettoluidid 454. Benzylacetamid 455. Acetylderivate des Xylidins und seiner Homologen 455. Diacetophenylendiamine 456. Acetamidodiphenyl 457. Acetnaphtalide 457.

Monochloracetamid und Derivate 458. Dichloracetamid 459. Trichloracetamid 460. Jodacetamid 461. Cyanacetamid 461. Glycolamid 462. Diglycolsäurediamid 462. Diglycolimid 463. Thiodiglycoldiamid und -imid 463. Glycocollamid 464. Hippuramid 465. Diglycolamidsäurediamid 465.

Diacetamid und Substitutionsproducte 466

Triacetamid . 467

Propionamid . 468

Dichlorpropionamid 469. Dibromdipropionamid 469. Oxypropionamid 470. Aethylolactamid 470. Paralactamid 471. Lactimid 471.

Buttersäureamide . 472

Butyramid 472. Butyranilid 473. Dibromdibutyramid 473. Isobutyramid 473.

Valeramid 474. Capronamid 474. Oenanthylamid 475.

Seite

Caprylamid . 475

Oxycaprylamid 475. Amidocaprylamid 475.

Pelargonsäureamid. — Isononylamid. — Caprinamid. — Palmitamid . 476

Benzamid . 477

Derivate desselben 479. Dimethylbenzamid etc. 479. Benzanilid 480. Substitutionsproducte des Benzanilids 481. Benzonaphtalid 482. Chlorbenzamid 483. Brom- und Nitrobenzamid 483. Dinitrobenzamid 484.

Dibenzamid 484. Salicylamid 484. Paraoxybenzamid 486. Anisamid 487.

Amide von mit Benzoësäure homologen Säuren 488

Ortho- und Paratoluylamid 488. Phenylacetamid 488. Phenylglycolamid 489. Cinnamid 489. Cuminamid 489.

Naphtoylamide 490.

Amidartige Derivate des Hydroxylamins (Hydroxamsäuren) . 491

Benzoylhydroxylamin 491. Dibenzoylhydroxylamin 492. Aethylbenzhydroxamsäure 492. Tribenzoylhydroxylamine 494.

Anisylhydroxylamin 495. Dianisylhydroxylamin 495. Benzanishydroxamsäure 496. Anisbenzhydroxamsäure 496. Benzanisbenzhydroxylamin u. Isomere 497. Zimmthydroxamsäure 498.

Thiomonamide . 498

Thiacetamid 499. Nitrothiacetamid 499. Thiobenzamid 499. Selenbenzamid 500. Amidothiobenzamid 501. Thiophenylacetamid 501. Thiocuminamid 503. Thionaphtoylamid 503.

Harnstoff und seine Abkömmlinge 504

Harnstoff 504. Salze etc. desselben 510.

Substitutionsderivate desselben 512. Hydroxylharnstoff 513. Methylharnstoff 514. Dimethylharnstoff 515. Aethylharnstoff 516. Diäthylharnstoff 516. Triäthylharnstoff 517. Teträthylharnstoff 517. Amylharnstoff etc. 518. Hexyl- und Isohexylharnstoff 518. Allyl- und Diallylharnstoff 519. Phenylharnstoff 520. α-Diphenylharnstoff 521. β-Diphenylharnstoff 522. Triphenyl- und Tetraphenylharnstoff 523. Diphenyldiäthylharnstoff 523. Ditolylharnstoff 524. Benzylharnstoff 524. Naphtylharnstoff 525.

Aethylenharnstoff und Derivate 526. Phenylenharnstoff 527. Toluylenharnstoff 528.

Formylharnstoff 528. Acetylharnstoff 528. Derivate desselben 529. Butyrylharnstoff 529. Valerylharnstoff 530. Benzoylharnstoff 530. Dibenzoylharnstoff 530. Naphtoylharnstoff 531.

Biuret 531. Substitutionsderivate desselben: Hydroxylbiuret 533. Triäthylbiuret 533. Diphenylbiuret 534. Triphenylbiuret 535. Chemische Constitution des Harnstoffs 535.

Sulfoharnstoff und seine Abkömmlinge 537

Sulfoharnstoff 537. Salze etc. desselben 539.

Substitutionsproducte des Sulfoharnstoffs 540. Aethylsulfoharnstoff 541. Diäthylsulfoharnstoff 541. Allylsulfoharnstoff 542. Aethylallylsulfoharnstoff 544. Phenylsulfoharnstoff 545. Phenyläthylsulfoharnstoff 545. Diphenylsulfoharnstoff 546. Tolylsulfoharnstoff etc. 549. Dibenzylsulfoharnstoff 549. Naphtylsulfoharnstoff etc. 550.

Aethylensulfoharnstoff 550. Toluylensulfoharnstoff 551.

Seite

Acetylsulfoharnstoff 551. Benzoylsulfoharnstoff 551. Glycolylsulfoharnstoff 552.

Guanidin und seine Abkömmlinge 553

Guanidin 554. Salze des Guanidins 558. Guanamine 559.
Substitutionsproducte des Guanidins: Methylguanidin 561. Triäthylguanidin 562. Diphenylguanidin 564. Derivate desselben 566. Triphenylguanidine: Carbotriphenyltriamin 567. α-Triphenylguanidin 567. β-Triphenylguanidin 569. Tetraphenylguanidin 570. Di- und Tritolylguanidine 571. Dibenzyl-, Dixylyl- und Dinaphtylguanidin 572.
Glycocyamin, Kreatin etc. 573. Glycocyamin 573. Glycocyamidin 574. Kreatin 574. Salze des Kreatins 576. Kreatinin 576. Salze desselben 577. Isokreatin 578. Homokreatin 578. Benzglycocyamin 579. Benzkreatine 580.
Constitution des Glycocyamins, Kreatins etc. 581.

Diamide oder Amide zweibasischer Säuren 584

Oxamid 584. Substitutionsproducte desselben: Methyl- und Dimethyloxamid 586. Aethyl- und Diäthyloxamid 586. Phenyloxamid 586. Diphenyloxamid 587. Dihydroxyloxamid 587.

Malonamid . 588

Succinamid . 588

Succinimid 589. Substitutionsproducte desselben 590. Phenylsuccinamid 591. Succinanilid 592. Trisuccinamid 592.
Malamid 592. Tartramid 593.
Brenzweinsäureimid 594. Adipinimid 594. Schleim- und Zuckersäureamid 595. Korksäureamid 595. Sebacinamid 595.
Fumaramid 596. Fumarimid 596.
Citraconimid und Derivate 597. Itaconanilid 597.
Camphorimid und Derivate 597.
Phenylphtalimid und Abkömmlinge 598.

Thiodiamide, schwefelhaltige Amide zweibasischer Säuren . . 599

Dithioxamid 599. Monothioxamid 599.

Triamide und Derivate derselben 600

Aconitodianil 600. Citramid 601. Citranilid 601. Citrodianil 601. Paramid 602.

Sulfonsäureamide . 603

Isäthionsäureamid 603. Phenylsulfonamid 603. Substitutionsproducte desselben 604. Diphenylsulfonamid 606. Chlor-, Brom-, Nitrophenylsulfonamide 607.
Tolylsulfonamide 607. Xylolsulfonamide 609. Naphtylsulfonamid 609.
Benzoësulfonamid 610.

Pyrrhol; Picolin- und Chinolinbasen 611

Pyrrhol 611. Aethylpyrrhol 612. Phenylpyrrhol 613.
Pyridin 613. Salze des Pyridins 614.
Picolin 615. Salze des Picolins 617. Lutidin 617.
Collidin 617. Salze desselben 618. Homologe des Collidins 619.
Chinolin (Leucolin) 619. Chinolinsalze 621. Lepidin (Iridolin) 621. Homologe des Lepidins 622.
Chinolinblau; Cyanin 622.

Alkaloïde . 624

Sauerstofffreie Alkaloïde 625

Coniin 625. Methyl- und Aethylconiin 627. Paraconiin 628. Conydrin 628.

Seite

Nicotin 629. Salze desselben 630. Dimethyl- und Diäthylconiinammoniumverbindungen 631.
Sparteïn 632. Sparteïnsalze 632.

Sauerstoffhaltige Alkaloïde 633

Xanthin 633. Salze desselben 634.
Sarkin 635. Guanin 635. Salze des Guanins 636.
Carnin 636. Protamin 637.
Theobromin 637. Salze des Theobromins 638.
Caffeïn 638. Salze des Caffeïns 640. Aethyltheobromin 640.

Alkaloïde des Opiums . 640

Morphin 641. Salze des Morphins 642. Apomorphin 643.
Codeïn 643. Apocodeïn 644. Brom- und Nitrocodeïn 645. Salze des Codeïns 645.
Thebaïn 646. Salze desselben 646.
Papaverin 647. Salze desselben 647.
Narcotin 648. Salze des Narcotins 649. Cotarnin 651.
Narceïn 652. Rhöadin, Rhöagenin und andere Opiumalkaloïde 653.

Alkaloïde der Chinarinden 653

Cinchonin 653. Cinchoninsalze 654. Cinchonicin, Hydrocinchonin, Cinchoninsäure etc. 655. Chlor- und Bromderivate des Cinchonins 656.
Cinchonidin 657. Salze desselben 657.
Chinin 658. Salze des Chinins 659. Oxychinin 660. Chinicin 661.
Conchinin 662. Salze desselben 662. Chinamin, Paytin, Ditamin 663.

Alkaloïde verschiedener Herkunft 663

Harmalin und Harmin 663. Salze und Derivate derselben 664. Physostigmin 664.
Hyoscyamin 665.
Sinapin 665. Salze desselben 666. (Sinapinsäure; Sinkalin 666.)
Piperin 666. Piperidin 667. Salze des Piperidins 668. Methyl- und Aethylpiperidin 668. Andere Abkömmlinge des Piperidins 669.
Colchicin 670. Cocaïn 670.
Atropin 671. Salze 671. (Tropasäure etc., Tropin 672.)
Corydalin 672. Berberin 673. Oxyacanthin 674.
Strychnin 674. Salze desselben 675. Derivate des Strychnins 676.
Brucin 677. Salze 677. (Igasurin 679.)
Aconitin 679. (Napellin, Aconellin, Acolyktin etc. 679.)
Veratrin und Jervin 680.
Curarin, Mercurialin, Chenopodin u. a. Alkaloïde 681.

Organische Phosphorverbindungen 682

Methylphosphine und Phosphoniumbasen 685

Methylphosphin 685. Salze desselben 686. Dimethylphosphin 687. Trimethylphosphin 687. Tetramethylphosphoniumverbindungen 689. Trimethyläthylphosphoniumjodür 689. Trimethylamylphosphoniumjodür 689.

Aethyl-Phosphine und Phosphoniumbasen 689

Aethylphosphin 689. Diäthylphosphin 690. Triäthylphosphin 691. Teträthylphosphoniumverbindungen 693. Triäthylmethylphosphoniumverbindungen etc. 694. Triäthylbromäthylphosphoniumbromid 694. Triäthylvinylphosphoniumverbindungen 696.

Iso-, Diiso- und Triiso-Propylamin 697

Seite

Isobutylphosphin 698. Isopropylisobutylphosphin 698. Tetrabutylphosphoniumjodür etc. 699.

Amyl- und Diamylphosphin 699. Triamylphosphin 700. Benzylphosphin 700. Dibenzylphosphin 701.

Phenylphosphin . 701

Phosphenylchlorid 702. Phosphenylchlorobromid 702. Phosphenylbromid 703. Dimethylphenylphosphin 704. Diäthylphenylphosphin 704. Diäthylphosphenyldichlorid 705. Triäthylphenylphosphoniumjodid 705. Diäthylmethylphenylphosphoniumjodid 706.

Diphosphoniumverbindungen 706

Methylenhexäthyldiphosphoniumverbindungen 706. Aethylenhexäthyldiphosphoniumsalze 707. Aethylentrimethyltriäthyldiphosphoniumverbindungen 709. Paradiphosphoniumverbindungen 709.

Phosphammoniumverbindungen 709

Aethylentriäthylphosphammoniumverbindungen etc. 710.

Triphosphoniumverbindungen 711

Phosphide . 712

Mono- und Trichloracetylphosphid 712. Dem Sulfoharnstoff entsprechende Phosphide 712.

Derivate der Phosphorsäure 713

Monomethylphosphinsäure 715. Salze derselben 715. Aethylphosphinsäure, Isopropyl- und Isobutylphosphinsäure 716. Amyl- und Phenylphosphinsäure 717. Aether und Aethersäuren der Phenylphosphinsäure 718. Phenylphosphinsäurechlorid 720. Nitrophenylphosphinsäure 720. Amidophenylphosphinsäure, Diazophenylphosphinsäure 721. Naphtylphosphinsäure 722.

Dimethylphosphinsäure, Diäthylphosphinsäure 723. Diphenylphosphinsäure 724.

Triäthylphosphinoxyd 724. Triäthylphosphinsulfid 725.

Phosphenylige Säure 726. Diphosphobenzol 727.

Organische Arsenverbindungen 728

Methylhaltige Arsenverbindungen 730

Methylarsenchlorid 730. Methylarsenjodid 731. Methylarsenoxyd 732. Methylarsensulfid, Methylarsensäure 733.

Dimethylarsen- (Kakodyl-) -Verbindungen: Dimethylarsenchlorid 734. Dimethylarsen-Bromid, -Jodid und -Fluorid 736. Dimethylarsencyanid, Dimethylarsen 737. Dimethylarsenoxyd 738. Dimethylarsenoxychlorid etc. 740. Dimethylarsensulfid 741. Dimethylarsendisulfid und Selenid 742. Dimethylarsensäure 742. Salze derselben 743. Thiodimethylarsensäure 744. Dimethylarsentrichlorid 744.

Trimethylarsin, Tetramethylarsoniumverbindungen 746.

Pentamethylarsen 747.

Aethylhaltige Arsenverbindungen 748

Aethylarsenjodid, Aethylarsensäure 748.

Diäthylarsenjodid 748. Diäthylarsen 749. Diäthylarsensäure 750.

Triäthylarsin 751. Triäthylarsin-Bromid, -Jodid, -Oxyd und -Sulfid 752.

Teträthylarsoniumverbindungen 753.

Dipropyl- und Dibutylarsenoxyd 754

Seite

Arsenverbindungen mit verschiedenen Radicalen 754

Dimethyläthylarsin, Diäthylmethylarsin 754.
Dimethyldiäthylarsoniumsalze, Bromäthyltriäthylarsoniumsalze 755.

Aethylendiarsoniumverbindungen 756

Aethylentriäthylarsammoniumbromür, Aethylenhexäthylphospharsoniumbromür 756

Arsenverbindungen mit dem Radical Phenyl 757

Phenylarsenchlorid, Phenylarsenoxyd 757. Phenylarsentetrachlorid 758. Phenylarsensäure 759.
Diphenylarsenchlorid 759. Phenyldiäthylarsin 760.

Organische Antimonverbindungen 761

Methylhaltige Antimonverbindungen 761

Trimethylantimon 761. Trimethylantimon-Chlorid, -Oxyd 762.
Tetramethylantimoniumverbindungen 763.
Tetra- und Pentamethylantimon 764.

Aethylhaltige Antimonverbindungen 765

Triäthylantimon 765. Triäthylantimon-Chlorid etc. 766. Triäthylantimonoxyd 767. Triäthylantimonsulfid 769.
Teträthylantimoniumoxydhydrat 769. Salze desselben 769.
Methyltriäthylantimoniumverbindungen 771.

Amylhaltige Antimonverbindungen 772

Diamylantimon 772. Triamylantimon 773.

Arsenverbindungen mit zweiwerthigen Radicalen . . . [illegible]
[illegible]
[illegible]

Aethylendiarsoniumverbindungen . . . [illegible]
Aethylenäthyltriarsoniumbromür . . . Aethylendimethylphosphonium-[illegible] . . . [illegible]
Arsenverbindungen mit dem Radical Phenyl . . . [illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]

Organische Antimonverbindungen

Methylhaltige Antimonverbindungen . . . [illegible]
Trimethylstibin [illegible]
Tetramethylstibonium[illegible]
Jod- und Bromantimon[illegible]

Aethylhaltige Antimonverbindungen . . . [illegible]
Triäthylstibin [illegible]
[illegible]
Tetraäthylstibonium[illegible]
[illegible]

Amylhaltige Antimonverbindungen . . . [illegible]
[illegible]

EINLEITUNG.

Die Stickstoffgruppe, deren organische Abkömmlinge in dieser Abtheilung des Lehrbuches abzuhandeln sind, umfasst ausser dem Stickstoff selbst die Elemente Phosphor, Arsen und Antimon. Zeigen auch diese vier Elemente sowohl im freien Zustande, wie in manchen ihrer anorganischen Verbindungen beträchtliche Verschiedenheiten, so lassen doch die organischen Verbindungen derselben über ihre Zusammengehörigkeit keinen Zweifel. Von den basischen Eigenschaften des Ammoniaks besitzt der Phosphorwasserstoff nur wenig, die entsprechenden Wasserstoffverbindungen des Arsens und Antimons gar Nichts. Viel grössere Uebereinstimmung zeigen aber in dieser Beziehung die organischen Derivate des Ammoniaks, des Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoffs, welche Alkoholradicale enthalten. Das Triäthylantimon und Triäthylarsen verbinden sich mit Jodäthyl zu Salzen ebenso leicht, wie das Triäthylphosphin und Triäthylamin, und alle vier Jodüre liefern bei Behandlung mit Silberoxyd und Wasser Oxydhydrate von stark basischen Eigenschaften, denen des Kalihydrats vergleichbar.

Die Zusammengehörigkeit jener vier Elemente giebt sich ganz besonders auch darin kund, dass in den organischen Diaminen, d. i. den von zwei Molecülen Ammoniak derivirenden Basen, welche zwei gleichwerthige Stickstoffatome enthalten, eins der letzteren durch ein Atom Phosphor oder Arsen, ohne Zweifel auch durch Antimon ersetzt werden kann, ohne dass dadurch der chemische Charakter des Diamins eine wesentliche Aenderung erfährt.

Organische Derivate des Ammoniaks.

In dem Ammoniak können die Wasserstoffatome sowohl durch Alkohol- wie durch Säureradicale vertreten werden, und es resultiren dann die Verbindungen, welche wir mit dem Namen „Amine“ und „Amide“

unterscheiden. Die ersteren sind fast durchweg mit den basischen Eigenschaften des Ammoniaks begabt, die letzteren haben mehr indifferenten Charakter, einige sogar die Eigenschaften von Säuren, einzelne andere, wie Harnstoff, schwach basische Eigenschaften.

Von diesen Verbindungen sollen hier zuerst die Amine und die zugehörenden Ammoniumbasen behandelt werden.

Dadurch, dass ein, zwei oder drei einwerthige sogenannte Alkoholradicale an Stelle von eben so viel Wasserstoffatomen in die Zusammensetzung des Ammoniaks eintreten, entstehen drei Reihen von Aminen, welche wir je nach der Anzahl der substituirenden zusammengesetzten Radicale als primäre, secundäre und tertiäre bezeichnen, und zwar nennen wir

das Methylamin: $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ ein primäres,

das Dimethylamin: $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$ ein secundäres,

das Trimethylamin: $(CH_3)_3\,N$ ein tertiäres Amin.

Man hat dieselben wohl auch als „Amid-“ „Imid-“ und „Nitril-“ basen unterschieden, die Bezeichnung jedoch als weniger zweckmässig wieder verlassen.

Von den organischen Ammoniaken, den Aminen, kommen manche fertig gebildet im Pflanzenreiche vor, z. B. die sogenannten Pflanzenalkaloïde, andere bilden sich bei der Fäulniss verschiedener organischer Stoffe, so das Trimethylamin der Häringslake, andere bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, z. B. das Anilin unter den Producten der trocknen Destillation der Steinkohle.

Eine grosse Anzahl von Aminen stellen wir künstlich durch Synthese dar, und befolgen dabei hauptsächlich drei Methoden. Die eine von Wurtz aufgefundene, welche gleich reine Verbindungen liefert, fusst auf der Erfahrung, dass, wie Cyansäurehydrat mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, so die Cyansäureäther durch Behandlung mit Kalihydrat neben Kohlensäure primäre Amine liefern, im Sinne folgender Gleichungen:

$$\underbrace{N\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right.}_{\text{Cyansäurehydrat}} + H_2O = H_3N + CO_2$$

$$\underbrace{N\left\{\begin{matrix} CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right.}_{\text{Cyansäureäther}} + \begin{matrix} KOH \\ KOH \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CO\left\{\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}\right.$$

Ein zweites Verfahren zur Darstellung der Amine beruht auf der Eigenschaft der Untersalpetersäure, durch nascirenden Wasserstoff redu-

cirt zu werden und in eine Wasserstoffverbindung des Stickstoffs überzugehen. So entsteht aus Nitrobenzol Anilin:

$$\underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Nitrobenzol}} + H_6 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + 2\,H_2O.$$

Ein drittes Verfahren, welches wir A. W. Hofmann verdanken, und durch welches das Ammoniak selbst durch einfachen Substitutionsprocess direct in seine organischen Derivate umgewandelt wird, beruht auf der Eigenschaft des Ammoniaks, sich leicht und unmittelbar mit den Haloidverbindungen der Alkoholradicale zu dem Salmiak analogen Salzen zu verbinden, aus denen durch Behandlung mit starken Basen nicht wieder Ammoniak und jene Haloidverbindungen, sondern substituirte Ammoniake hervorgehen. So vereinigt sich Ammoniak mit Jodäthyl zu Aethylammoniumjodür, welches Salz sich beim Erhitzen mit Kalilauge in Aethylamin und Jodwasserstoff zerlegt:

$$\text{I.}\quad H_3N + C_2H_5J = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NJ,$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NJ + KOH = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + KJ + H_2O.$$

Mit diesem Process (I) ist die Substituirung des Wasserstoffs im Ammoniak durch Alkoholradicale noch nicht abgeschlossen. Auch das Aethylamin verbindet sich mit Jodäthyl (oder der Haloidverbindung eines anderen Alkoholradicals) zu einem Salz, dem Diäthylammoniumjodür, aus welchem Alkalien Diäthylamin frei machen. Auf gleiche Weise ist letzteres leicht in Triäthylammoniumjodür und dann weiter in Triäthylamin überzuführen.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei Behandlung von Ammoniak mit den Jodüren der Alkoholradicale, wenn man letztere im Ueberschuss anwendet, neben den Jodverbindungen der primären auch die der secundären und tertiären Amine entstehen, was die Reindarstellung derselben sehr erschwert.

Wird ein primäres Amin mit dem Jodid eines Alkoholradicals behandelt, welches verschieden ist von dem in dem Amin bereits vorhandenen, so resultirt bei nachheriger Behandlung des entstandenen Salzes mit Kalilauge ein Amin, welches zwei verschiedene Alkoholradicale enthält. In gleicher Weise lassen sich auch tertiäre Amine mit drei verschiedenen Alkoholradicalen darstellen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N \text{ Diäthylamin} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N \text{ Aethylmethylamin}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N \text{ Triäthylamin} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\}N \text{ Aethylmethylpropylamin.}$$

Nach den bisherigen Erfahrungen ist die Reihenfolge, in welcher wir verschiedene Alkoholradicale in die Zusammensetzung des Ammoniaks einführen, für die Natur der Producte ohne Bedeutung, und scheint z. B. das Aethylmethylamin mit dem Methyläthylamin identisch zu sein. Wenn dennoch diese später einmal als nicht identisch erkannt werden sollten, so sind die Verschiedenheiten jedenfalls ausserordentlich und so gering, dass sie sich bis jetzt noch der Nachweisung entzogen haben.

Es ist bemerkenswerth, dass die tertiären Amine zu den Haloidverbindungen der Alkoholradicale stärkere Affinität besitzen, wie die primären und secundären.

Während bei den letzten ihre Vereinigung mit Jodäthyl etc. durch Erhitzen meist in geschlossenen Röhren, also unter Druck bewirkt werden muss, vereinigen sich die tertiären Amine damit häufig schon beim Vermischen, oft unter beträchtlicher Temperaturerhöhung. Die resultirenden Salze sind substituirte Ammoniumverbindungen, welche an Stelle der vier Wasserstoffatome des Ammoniums vier Alkoholradicale enthalten, sonst aber jenen sich ähnlich verhalten.

Dieselben unterscheiden sich von den Ammoniumverbindungen des Ammoniaks, wie der primären, secundären und tertiären Amine in bemerkenswerther Weise dadurch, dass starke Basen kein Amin daraus frei machen. Teträthylammoniumjodür wird durch Kalilauge nicht in Triäthylamin und Jodäthyl zersetzt, aber wenn man die wässrige Lösung desselben mit Silberoxyd digerirt, so geht alles Jod in Verbindung mit Silber, und die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung, welche stark alkalisch reagirt, giebt beim Verdunsten krystallisirendes Teträthylammoniumoxydhydrat. Dieses letztere, wie die annalog zusammengesetzten Oxydhydrate mit anderen Alkoholradicalen, besitzt stark alkalische Eigenschaften und stellt sich auch in seinem chemischen Verhalten ganz an die Seite des Kalihydrats. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an, damit ein kohlensaures Salz bildend, fällt die Metalloxyde aus ihren Salzlösungen, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus etc.

Um zu erkennen, ob ein organisches Amin zu den primären, secundären oder tertiären Aminen gehört, hat man durch Behandlung desselben mit Jodäthyl, die in angegebener Weise so oft wiederholt wird, bis schliesslich das Jodid einer vierfach substituirten Ammoniumbase resultirt, zu ermitteln, wie viel Aethylatome von dem Amin an Stelle von Wasserstoffatomen noch aufgenommen werden.

Gesetzt, in die Verbindung von der Zusammensetzung C_3H_9N können an Stelle von zwei Wasserstoffatomen zwei Atome Aethyl eintreten, und das so gewonnene Amin ist ein tertiäres, d. h. es vereinigt sich mit Jodäthyl zu dem Jodid einer Ammoniumbase, welches mit Silberoxyd ein organisches Ammoniumoxydhydrat bildet, so haben wir jenes Amin als ein primäres anzusprechen und es als Propylamin $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N$ zu betrachten. Das isomere Aethylmethylamin, welches nur ein substituirbares Wasser-

stoffatom enthält, und deshalb nur ein Atom Aethyl an dessen Stelle aufnehmen kann, liefert mit Jodäthyl das Jodid des tertiären Diäthylmethylamins, und das isomere Trimethylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N$, kann mit Jodäthyl nur das Jodid des Aethyltrimethylammoniums bilden. — Auf diese Weise hat man ermitteln können, welcher Classe von Aminen, ob den primären, secundären oder tertiären, die im Pflanzenreiche zahlreich vertretenen Alkaloide angehören.

Neben den von einem Molecül Ammoniak sich ableitenden Monaminen existiren noch andere organische Ammoniake, welche wir Diamine und Triamine nennen. Diese enthalten zwei-, resp. dreiwerthige Radicale. Wir können uns vorstellen, dass ein zweiwerthiges Radical, z. B. Aethylen, wenn es in die Zusammensetzung des Ammoniaks eintritt, zwei Wasserstoffatome aus zwei Ammoniakmolecülen substituirt und so den Zusammenhalt dieser beiden Molecüle bewirkt. In diesem Sinne resultirt aus zwei Molecülen Ammoniak und einem Mol. Aethylenbromid die Verbindung Aethylendiammoniumbromid:

$$2\,H_3N + (C_2H_4)''Br_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\,.\,Br_2,$$

welche durch starke Basen in zwei Molecüle Bromwasserstoff und ein Mol. Aethylendiamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ zerlegt wird.

Schon oben ist bemerkt worden, dass in den Diaminen eins der beiden Stickstoffatome durch Phosphor oder Arsen vertreten werden kann, und dass die resultirenden Basen grosse Aehnlichkeit mit den Diaminen besitzen; es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass es noch gelingen wird, auch durch Antimon ein Stickstoffatom zu ersetzen.

Monamine und Monammoniumbasen mit Radicalen $C_n H_{(2n+1)}$.

Methylamin.

Syn. Methylamid (Wurtz), Methyliac (Dumas), Methamin (Gerhardt).

$$\text{Zusammensetzung: } CH_5N = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Das Methylamin, die erste und einfachst zusammengesetzte kohlenstoffhaltige Base, wurde von Wurtz [1]) entdeckt und fast gleichzeitig von Hofmann [2]) auf andere Weise dargestellt. Ersterer erhielt dasselbe durch Zersetzung des cyansauren oder cyanursauren Methyläthers, sowie des Methylharnstoffs, mit kochender Kalilauge. Die bekannte Einwirkung des Kalis auf Cyansäure und auf Harnstoff hatte Wurtz zu jener glücklichen Reaction geleitet. Dieselbe findet in den folgenden Formeln ihren Ausdruck:

$$\left.\begin{matrix} CO \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N + 2\,KOH = CO\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$$

$$\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ H \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N + 2\,KOH = CO\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} + H_3N + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Eigenschaften. Das reine Methylamin ist ein farbloses brennbares Gas von stark ammoniakalischem, fischartigem Geruch und alkalischer Reaction; wenige Grade unter 0^0 verdichtet es sich zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, welche selbst in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure nicht erstarrt. Das specifische Gewicht des Gases beträgt bei 25^0 1,13, bei 43^0 1,08.

Die Löslichkeit des Methylamins in Wasser übertrifft die aller übrigen Gase. Ein Volumen Wasser absorbirt bei 12^0 1040 Volumen

1) Ann. Chem. Pharm. **71**, 330.
2) Ann. Chem. Pharm. **74**, 159.

bei 25° 959 Volumen desselben (1 Volumen Wasser von 10° nimmt 812,8 Volumen Ammoniak auf). Die Lösung schmeckt ätzend und riecht wie das Gas.

Darstellung des Methylamins. Am zweckmässigsten stellt man Methylamin nach Geisse[1]) aus Chlorpikrin, $C\begin{cases}Cl_3\\NO_2\end{cases}$ (s. dies Lehrbuch I, 599) dar, welches der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff ausgesetzt nach folgender Gleichung salzsaures Methylamin liefert:

$$C\begin{cases}Cl_3\\NO_2\end{cases} + 12\,H = \left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + 2\,HCl + 2\,H_2O.$$

Man mengt Chlorpikrin innig mit Eisenfeile und fügt Essigsäure in kleinen Portionen hinzu. Die, anfangs heftige, Einwirkung muss später durch Erwärmen unterstützt werden. Ist der Geruch nach Chlorpikrin verschwunden, so wird das Gemisch mit Natronlauge destillirt und das entweichende Methylamin in Wasser oder Salzsäure aufgefangen. Die Ausbeute ist bei Anwendung dieser Methode vortrefflich. Auch durch Behandeln von Chlorpikrin mit Eisenvitriol und Kalilauge entsteht Methylamin.

Nitrocarbol oder Nitromethan[2]), $C\begin{cases}H_3\\NO_2\end{cases}$ (Grubengas, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe NO_2 ersetzt ist), auf gleiche Weise behandelt, giebt eine gute Ausbeute an Methylamin, dessen Entstehung leicht verständlich ist aus der Gleichung:

$$CH_3\,(NO_2) + 6\,H = \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2\,H_2O.$$

Will man nach Wurtz's Methode (s. oben) Methylamin darstellen, so bedient man sich am zweckmässigsten des cyanursauren Methyls (s. dies Lehrbuch I, 261) und fängt das durch Kochen mit Kalilauge ausgetriebene Gas in Wasser auf, welches sodann mit Salzsäure gesättigt wird.

Nach dem Verdampfen dieser Lösung wird der trockene Rückstand mit dem doppelten Gewicht Aetzkalk gemischt und gelinde erhitzt, das gasförmig entweichende Methylamin in einer stark abgekühlten U-Röhre condensirt.

Nach Hofmann erhält man das jodwasserstoffsaure Salz des Methylamins durch Einwirkung von Jodmethyl auf alkoholisches Ammoniak; jedoch entstehen ausser der primären Base immer Di- und Trimethylamin und vorwiegend Tetramethylammoniumjodid. Die Trennung der einzelnen Basen von einander ist auf folgende Weise[3]) zu erreichen: Nachdem das schwer lösliche Tetramethylammoniumjodid entfernt ist, wird die Lösung eingedampft und mit Kali destillirt. Man leitet die Basen durch ein mit Aetzkalistücken angefülltes Rohr in eine von einer Kältemischung umgebene Vorlage, in der sich Tri- und Dimethylamin und ein Theil des

1) Ann. Chem. Pharm. 109, 282.
2) Preibisch, Journ. pr. Ch. [2] 8, 312.
3) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1862, 328.

Methylamins verdichten. Werden die Basen mit wasserfreiem oxalsaurem Aethyläther zusammengebracht, so entsteht aus dem Methylamin Dimethyloxamid, $C_2O_2(NHCH_3)_2$, welches sich in Krystallen ausscheidet. Trimethylamin bleibt unverändert und wird aus dem Wasserbad abdestillirt. Der aus dem Dimethylamin entstandene dimethyloxaminsaure Aethyläther, $C_2O_2\begin{cases}N(CH_3)_2\\OC_2H_5\end{cases}$ geht durch kaltes Wasser in Lösung, während Dimethyloxamid $C_2O_2\begin{cases}NHCH_3\\NHCH_3\end{cases}$ zurückbleibt. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Kalilauge reines Methylamin.

Die Entstehung von Methylaminsalzen durch Erhitzen von schwefligsaurem, sowie von salpetersaurem Methyläther mit alkoholischem Ammoniak fällt im Prinzip mit der Bildungsweise aus Jodmethyl zusammen. Nach Lea [1]) erhitzt man ein Gemisch von 15 Vol. wässrigen Ammoniaks und 14 Vol. salpetersauren Methyls einige Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 80 bis 90°, destillirt den Inhalt mit Kali, sättigt die Basen genau mit Oxalsäure und verdampft dann im Wasserbad. Aus dem Rückstand wird durch heissen Alkohol (von 95 Proc.) nur oxalsaures Methylamin aufgenommen, welches in glänzenden Blättern auskrystallisirt.

Eine höchst interessante Bildungsweise des Methylamins aus Blausäure durch nascirenden Wasserstoff hat Mendius [2]) kennen gelehrt. Die Reaction besteht in der Addition von vier Atomen Wasserstoff:

$$CNH + 4H = \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Lässt man verdünnte Blausäure mit Alkohol und Salzsäure längere Zeit mit überschüssigem granulirtem Zink in Berührung, so erhält man neben Chlorzink chlorwasserstoffsaures Methylamin. Durch Destillation mit Aetzkalk kann direct die Base gewonnen werden. Zweckmässig wendet man eine mit zwei Tubulus versehene Entwicklungsflasche an. Durch den einen lässt man die Flüssigkeit eintreten, welche nach einer anderen Vorschrift aus 5000 Theilen Wasser, 1000 Theilen engl. Schwefelsäure und 100 Theilen wasserfreier Blausäure bestehen soll. Man regelt den Zufluss so, das die Temperatur nicht über 30° steigt. Die Ausbeute ist stets gering, indem sie höchstens $^1/_4$ der theoretisch geforderten beträgt [3]). In gleicher Weise ist es gelungen, durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Nitrile der Essig-, Propion- oder Buttersäure die dem Methylamin homologen Amine darzustellen.

Von andern Bildungsweisen des Methylamins seien noch einige erwähnt. Beim Erhitzen von Methylalkohol mit Salmiak [4]) auf 300°

1) Jahresber. d. Chem. 1862, 327.

2) Ann. Chem. Pharm **121**, 139.

3) Debus hat die Bildung von cyanwasserstoffsaurem Methylamin constatirt, als er mit Wasserstoff gemengte Blausäuredämpfe über Platinschwarz, welches auf 110° erwärmt war, leitete.

4) Berthelot, Jahresber. d. Chem. 1852. 551.

entsteht dasselbe neben höher methylirten Basen. — Glycocoll [1]) spaltet sich mit wasserfreiem Baryt auf 155° erhitzt in Methylamin und Kohlensäure:

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} CO.OH = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CO_2.$$

Sarkosin, sowie Kreatin, liefern beim gelinden Erhitzen mit Natronkalk dieselbe Base.

Während die bisher besprochenen Bildungsweisen des Methylamins leicht zu erklären sind, ist die Entstehung desselben bei Zersetzung complicirt zusammengesetzter stickstoffhaltiger Körper schwerer verständlich. So liefern Morphin und Codein beim Erhitzen mit Kali, Caffein und Theobromin durch Einwirkung von Chlor Methylamin. Dasselbe ist unter den Destillationsproducten des Holzes im rohen Holzgeist, essigsauren Kalk aufgefunden worden. — Das Vorkommen von Methylamin im Knochenöl, sowie in der Häringslake (neben Trimethylamin) ist ebenfalls beobachtet worden. — Endlich ist die Bildung dieser Base bei Fäulnisserscheinungen nachgewiesen worden.

Reactionen und Umwandlungen des Methylamins. Das Methylamin zeigt in den meisten Reactionen die grösste Aehnlichkeit mit dem Ammoniak. Wie dieses verbindet es sich mit dem gleichen Volumen Salzsäure zu einer weissen Salzmasse, dem salzsauren Methylamin, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, mit dem halben Volumen Kohlensäure zu einem dem carbaminsauren Ammoniak entsprechenden Körper. Die leicht nachweisbaren Unterschiede zwischen Methylamin und Ammoniak bestehen in der Brennbarkeit des ersteren und seinem Verhalten beim Erhitzen für sich mit Kalium, sowie mit Kupferoxyd.

Das Gas entzündet sich an einer brennenden Kerze und liefert eine gelbe Flamme; ausser den normalen Verbrennungsproducten, Kohlensäure, Wasser und Stickstoff, ist immer Blausäure nachzuweisen (Tollens). — Wird Methylamin für sich zur Rothgluth erhitzt, so zerfällt es in Cyanammonium, Blausäure, Grubengas und Wasserstoff. Eine Reihe starker elektrischer Funken bewirkt die Bildung von cyanwasserstoffsaurem Methylamin, welches dann weiter unter Ausscheidung einer theerartigen Substanz zersetzt wird. — Beim Erhitzen von Methylamin mit Kalium entsteht neben freiem Wasserstoff Cyankalium. — Wird das Gas über glühendes Kupferoxyd geleitet, so ist Kohlensäure unter den Producten der Oxydation nachzuweisen.

Durch Eintragen von Jod in eine wässrige Methylaminlösung bildet sich neben dem jodwasserstoffsauren Salz Dijodmethylamin, CH_3J_2N, ein granatrothes Pulver, welches sich beim Erhitzen ohne Explosion zersetzt. Die Einwirkung von Chlor und Brom ist analog, die Producte sind jedoch nicht näher beschrieben.

[1]) Cahours, Ann. ch. phys. 53, 322.

Durch Erhitzen von Methylamin mit concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 270⁰ bis 280⁰ entsteht Grubengas neben Ammoniak.

Gasförmiges Chlorcyan [1]) in eine Lösung von Methylamin in wasserfreiem Aether geleitet, wirkt auf dasselbe ganz so ein, wie auf Ammoniak; es entsteht Methylcyanamid. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + CNCl = \left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + \left.\begin{matrix}CH_3\\CN\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Durch Eintritt von Cyan in das Methylamin sind die basischen Eigenschaften erheblich geschwächt. Das Methylcyanamid ist eine schwache Base; beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich.

Die Aether der Cyansäure vereinigen sich mit Methylamin zu substituirten Harnstoffen und zwar entsteht Dimethylharnstoff aus Methylamin und Cyansäure-Methyläther [2]):

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} & N\\ & H\\ & CH_3\end{matrix}\right\}N.$$

Durch Einwirkung des Aethyläthers erhält man Aethylmethylharnstoff, welcher bei der Destillation mit Kalilauge Aethyl- und Methylamin liefert, während aus dem Dimethylharnstoff reines Methylamin gewonnen werden kann.

Versucht man durch Eindampfen einer gemischten Lösung von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Methylamin das cyansaure Salz des letzteren darzustellen, so wird dasselbe ganz analog dem cyansauren Ammon in Methylharnstoff umgewandelt.

Wird salzsaures Methylamin in wässriger Lösung mit salpetrigsaurem Silber digerirt, so bildet sich vorübergehend salpetrigsaures Methylamin; beim Erwärmen zerfällt dasselbe unter Stickstoffentwickelung in Methylalkohol und Wasser nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NO(NO) = 2N + H_2O + CH_3OH.$$

Mit Schwefelkohlenstoff [3]) vereinigt sich Methylamin nach der Gleichung: $2\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + CS_2 = CS\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right.\\ S\left\{\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right.$, bildet also methylsulfocarbaminsaures Methylamin, welches beim Erwärmen mit salpetersaurem Silber oder Quecksilberchlorid einen höchst charakteristischen Meerrettig-

[1]) Cahours und Cloez, Ann. Chem. Pharm. 90, 91.
[2]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 80, 348.
[3]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 1, 172.

geruch entwickelt. Derselbe rührt von dem durch Abspaltung von Schwefelmetall entstandenen Methylsenföl her:

$$2\,CS\left\{\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right. \\ SAg \end{matrix}\right. = Ag_2S + 2\,\left.\begin{matrix} CS \\ CH_3 \end{matrix}\right\}N + H_2S.$$

Die Senfölbildung ist nicht die einzige für primäre Basen [1]) charakteristische Reaction; ein vorzügliches Mittel, um geringe Mengen einer primären Base mit der grössten Schärfe nachzuweisen, bietet die Einwirkung von Chloroform bei Gegenwart von Kalihydrat. Wie sich aus Ammoniak unter diesen Bedingungen Blausäure bildet, so entstehen aus einfach substituirten Aminen Cyanüre, welche durch eigenthümlichen, meist unerträglichen Geruch die Anwesenheit des primären Amins verrathen. Erwärmt man eine alkoholische Kalilösung, welche wenig Methylamin enthält, mit einigen Tropfen Chloroform, so entwickeln sich Dämpfe von Methylcyanür (Methylcarbylamin), CH_3NC, deren Geruch an Phosphor und zugleich an Artischoken erinnert. Die Reaction findet ihren Ausdruck in der Gleichung:

$$CCl_3H + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N = 3\,HCl + CH_3NC.$$

Das Kali dient dazu, die Salzsäure zu binden, welche sonst das Cyanür sofort zersetzen würde.

Aethylenbromür wirkt auf Methylamin unter Bildung substituirter Aethylenbasen ein.

Das Verhalten des Methylamins zu Salzlösungen ist im Allgemeinen dem des Ammoniaks ähnlich. Von demselben unterscheidet es sich in folgenden Reactionen: Die in Thonerde-, sowie Zinklösungen entstandenen weissen Niederschläge lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auf. Cadmium-, Nickel- und Cobaltsalze werden gefällt, jedoch lösen sich die Niederschläge nicht in überschüssigem Methylamin. — Die Lösung des Silberniederschlages in Methylamin setzt beim Verdunsten einen schwarzen nicht explosiven Körper ab.

Durch Einwirkung von Methylamin auf Platin- und Palladiumchlorür entstehen Körper, welche den Platin- und Palladiumbasen entsprechen. Uebergiesst man in Wasser vertheiltes Platinchlorür mit Methylamin, so geht es unter Erwärmung in ein chromgrünes, in Wasser unlösliches, Pulver über. Dasselbe entspricht dem grünen Magnus'schen Salz und kann als ein Doppelmolecül von salzsaurem Methylamin aufgefasst werden, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Platins vertreten sind: $\overset{''}{Pt}\left(N\begin{matrix} H_2 \\ CH_3 \end{matrix}Cl\right)_2$. Wird diese Verbindung mit einem Ueberschuss von Methylamin im zugeschmolzenen

[1]) Die früher angenommene Entstehung von Senfölen aus secundären Aminen hat Hofmann (Berl.. chem. Ges. 8, 107) als unrichtig nachgewiesen.

Rohr bei 100° erhitzt, so enthält die Lösung nach Verdunsten des überschüssigen Methylamins und nach Entfernung eines geringen schwarzen Rückstandes einen dem Reiset'schen Salz entsprechenden Körper, dem die Zusammensetzung $Pt\left(N\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right)_4 Cl_2$ entspricht. Derselbe krystallisirt aus wässriger, sowie alkoholischer Lösung. Auf 160° erhitzt entwickelt er Methylamindämpfe.

Die Zusammensetzung der aus Palladiumchlorür und Methylamin entstehenden Verbindungen ist nicht sicher festgestellt. Bei Anwendung von wenig Methylamin erhält man eine braunrothe Flüssigkeit, aus der beim Verdunsten röthlichbraune, in Wasser und Alkohol lösliche Krystallblättchen anschiessen, vielleicht ein Doppelsalz: $\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PdCl_2$. Ist dagegen Methylamin im Ueberschuss vorhanden, so entstehen fleischfarbige Nadeln.

Im Verhalten des Methylamins zu den Aethern organischer Säuren zeigt sich ebenfalls vollständige Analogie mit dem Ammoniak: Statt der Amidgruppe tritt methylirtes Amid auf. Aus Oxalsäureäther entsteht das oben erwähnte Dimethyloxamid, aus Essigäther Methylacetamid u. s. w.

Salze des Methylamins.

Wie Ammoniak, bildet Methylamin mit den meisten Säuren wohlcharakterisirte Salze.

Salzsaures Methylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\} NCl$, dessen Darstellung oben angegeben ist, kann aus seiner Lösung in siedendem absolutem Alkohol in grossen, lebhaft irisirenden Blättern, erhalten werden, welche an der Luft zerfliessen. Etwas über 100° schmilzt das Salz und verflüchtigt sich bei gesteigerter Temperatur in weissen dichten Dämpfen. Eine elektrolytische Zersetzung des Körpers bei Gegenwart von Quecksilber, um ein dem Ammoniumamalgam entsprechendes Methylammoniumamalgam zu erhalten, ist in diesem Sinne bisher nicht gelungen.

Einige Doppelsalze des salzsauren Methylamins mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid sind besonders charakteristisch.

Salzsaures Methylamin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, bildet goldgelbe, in kochendem Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Schuppen. — Das salzsaure Methylamin-Goldchlorid, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\} NCl . AuCl_3$, krystallisirt aus der eingedunsteten Lösung beider Salze in goldgelben Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. — Das salzsaure Methylamin-Quecksilberchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . HgCl_2$, wird nach dem Eindampfen einer gemischten Lösung,

welche die beiden Salze im richtigen Verhältnisse enthält, in leicht löslichen, voluminösen Krystallen gewonnen.

Bromwasserstoffsaures Methylamin, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NBr$, wird durch Sättigen einer wässerigen Methylaminlösung mit Bromwasserstoff als ein zerfliessliches, aus Alkohol in grossen fettglänzenden Blättern krystallisirendes Salz erhalten. — Das jodwasserstoffsaure Methylamin, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NJ$, bildet farblose, zerfliessliche, auch in Alkohol leicht lösliche Blätter, welche an der Luft sich unter Jodausscheidung bräunen. — Das cyanwasserstoffsaure Methylamin, $\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix} NCN$, dessen Entstehungsweisen oben (S. 9) erwähnt wurden, krystallisirt in langen weissen Nadeln.

Schwefelsaures Methylamin, $SO_2O_2\left(\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2$, krystallisirt nicht, löst sich in Wasser, jedoch nicht in Alkohol. Der Methylaminalaun, $\left.\begin{matrix} Al''' \\ \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N \end{matrix}\right\} S_2O_8 + 12\,H_2O$ besitzt dieselbe Krystallform, wie der gewöhnliche Alaun. — Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NONO_2$ schiesst aus alkoholischer Lösung in durchsichtigen rhombischen Prismen an, welche sich in Wasser sehr leicht lösen und an der Luft zerfliessen. — Das kohlensaure Methylamin, $COO_2\left(\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2$, entsteht durch Destillation von geschmolzenem salzsaurem Methylamin mit kohlensaurem Kalk und wird in harten, zerfliesslichen, sehr flüchtigen Prismen, jedoch nicht ganz rein, erhalten.

Das neutrale oxalsaure Methylamin, $C_2O_2O_2\left(\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2$, krystallisirt aus einer mit Oxalsäure gesättigten Methylaminlösung nur schwierig. Beim Erhitzen geht dasselbe durch Wasserverlust in Dimethyloxamid über:

$$C_2O_2O_2\left(\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 - 2\,H_2O = C_2O_2\left(\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N\right)_2.$$

Das saure oxalsaure Salz, $\begin{matrix} COON\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right. \\ COOH \end{matrix}$, wird aus dem neutralen durch Hinzufügen einer gleichen Menge Oxalsäure in blättrigen Krystallen erhalten, welche bei 160° ein Molecul Wasser verlieren und in Methyloxaminsäure übergehen (ein Theil wird weiter zersetzt):

$$\begin{matrix} COON\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right. \\ COOH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CON\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right. \\ COOH \end{matrix}$$

Das pikrinsaure Methylamin, $C_6 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ (N O_2)_3 \end{matrix} \right\} O N \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ C H_3 \end{matrix} \right.$, krystallisirt in hellgelben Blättern.

Dimethylamin.

Zusammensetzung: $C_2 H_7 N = \left. \begin{matrix} C H_3 \\ C H_3 \\ H \end{matrix} \right\} N$, isomer mit Aethylamin: $\left. \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$.

Das reine Dimethylamin ist eine wasserhelle, bei 8^0 bis 9^0 siedende, brennbare Flüssigkeit, welche stark ammoniakalisch riecht und in Wasser sich leicht löst.

Die Entstehung dieser Base wurde zuerst von Hofmann bei der Einwirkung des Jodmethyls auf Ammoniak [1]) beobachtet, jedoch konnte dieselbe nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Die später entdeckte Trennungsmethode der bei dieser Reaction gebildeten Basen ist schon oben (S. 7) mitgetheilt. Man gewinnt eine wässrige Lösung des dimethyloxaminsauren Aethyläthers, welche mit Kali destillirt eine verdünnte alkoholische Lösung von Dimethylamin liefert unter gleichzeitiger Bildung von oxalsaurem Kali:

$$\begin{matrix} CON(CH_3)_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2 KOH = \begin{matrix} COOK \\ COOK \end{matrix} + C_2H_5\,OH + \left. \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ H \end{matrix} \right\} N.$$

Um die freie Base darzustellen, wird das Destillat mit Salzsäure zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Aetzkalk erhitzt.

Das auf diese Weise gewonnene Dimethylamin ist nicht vollkommen rein; die einzige Quelle zur Darstellung der reinen Base ist das von Baeyer [2]) und Caro beschriebene Nitrosodimethylanilin: $\left. \begin{matrix} C_6H_4(NO) \\ (CH_3)_2 \end{matrix} \right\} N$, welches, in salzsaurer Lösung mit verdünnter Natronlauge (auf 90 Theile Wasser 10 Theile Natronlauge von 1,25 spec. Gew. und 2 Theile salzsaures Nitrosodimethylanilin) erhitzt, im Sinne folgender Gleichung zerfällt:

$$\left. \begin{matrix} C_6H_4(NO) \\ (CH_3)_2 \end{matrix} \right\} N + H_2O = \underbrace{C_6H_4(NO)\,OH}_{\text{Nitrosophenol}} + \left. \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ H \end{matrix} \right\} N.$$

Das mit den Wasserdämpfen übergehende Dimethylamin wird in Salzsäure aufgefangen.

Eine eigenthümliche Bildungsweise des Dimethylamins hat Petersen [3]) constatirt. Wird schwefligsaures Aldehydammoniak im geschlossenen Rohr auf 150^0 bis 160^0 erhitzt oder mit Kalikalk destillirt, so entstehen neben Schwefel- und Essigsäure, sowie unter Ausscheidung

[1]) Vergl. S. 7.
[2]) Berl. chem. Ges. 7, 809 und 963.
[3]) Jahresber. d. Chem. 1857, 381.

von Schwefel geringe Mengen der Base. Früher hielt man das Product für Aethylamin.

Dimethylamin ist im Peruguano nachgewiesen worden; möglich ist, dass es auch in anderen thierischen Producten vorkommt, in denen sowohl Methyl- als Trimethylamin mit Bestimmtheit aufgefunden sind.

Salze des Dimethylamins.

Salzsaures Dimethylamin, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}NCl$, ist eine blättrige, hygroskopische Krystallmasse, leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich. Salzsaures Dimethylamin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in langen glänzenden gelben Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether noch weniger löslich sind. — Salzsaures Dimethylamin-Goldchlorid, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}NCl . AuCl_3$, krystallisirt ebenfalls.

Aus den mangelhaften Angaben ist ersichtlich, dass bisher nur wenig reines Dimethylamin zur Verfügung gestanden hat. Daher ist auch nichts über das Verhalten der Base zu Cyansäure und deren Aethern, zu salpetriger Säure etc. bekannt.

Wird die Base mit überschüssigem Jodäthyl einige Zeit auf 100⁰ erhitzt, so entsteht Dimethyldiäthylammoniumjodür $(CH_3)_2(C_2H_5)_2NJ$ (über dasselbe siehe weiter unten). Das isomere Aethylamin würde bei gleicher Berhandlung Teträthylammoniumjodür $(C_2H_5)_4NJ$ geliefert haben.

Trimethylamin.

Zusammensetzung: $C_3H_9N = \left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}N$. Mit dem Trimethylamin, einer tertiären Base, sind drei später zu beschreibende Basen, das Aethylmethylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_3\\ H\end{matrix}\right\}N$ und die beiden Propylamine, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\ H_2\end{matrix}\right\}N$ isomer.

Das Trimethylamin kommt in der Natur sehr häufig vor und wurde früher von vielen Beobachtern [1]) mit Propylamin verwechselt. Aus dem Pflanzenreich sind folgende Vorkommnisse zu verzeichnen: In den Blättern von Chenopodium vulvaria, in den Blüthen von Crataegus monogyna,

[1]) Vergl. Werthheim, Jahresber. d. Chem. 1851, 480, Dessaignes, daselbst S. 481, Wittstein, daselbst 1854, S. 479 etc.

Sorbus aucuparia, Pyrus communis, in den Blüthen und Knospen von Crataegus oxyacantha, im Saft der Runkelrübenblätter, in der Arnica montana, in den Samen von Fagus sylvatica, im Mutterkorn (*Secale cornutum*), im Waizenbrand. Bei der Fäulniss pflanzlicher Producte, der Hefe, des Mehls ist das Auftreten von Trimethylamin beobachtet. — Auch im thierischen Organismus ist die Base öfters beobachtet worden, z. B. im Kalbsblut, menschlichen Urin, Leberthran, jedoch in höchst geringen Mengen. Besonders wichtig, auch für die Darstellung, ist das reichliche Vorkommen in der Häringslake. —

Das reine Trimethylamin ist eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem ammoniakalischem, fischartigem Geruch, welche bei 9,3° siedet (nach Winkles bei 4° bis 5°). Die Löslichkeit in Wasser, wie Alkohol, ist sehr bedeutend [1]). Die Base ist, selbst mit einem gleichen Volumen Wasser vermischt, brennbar. — Das gasförmige Trimethylamin wird durch elektrische Funken langsam unter Ausscheidung eines braunen Theers zersetzt.

Das Trimethylamin zeigt stark alkalische Reaction und besitzt die Eigenschaften einer starken Base, welche wohl charakterisirte Salze bildet.

Trimethylamin entsteht zuweilen bei der Destillation thierischer oder pflanzlicher Stoffe. So ist es im Knochenöl (*oleum Dippelii*) vorhanden, entsteht beim Erhitzen von Codein mit überschüssigem Natronkalk, von Narkotin mit Kali oder Natron. Auch im Steinkohlentheeröl ist seine Anwesenheit wahrscheinlich gemacht.

Darstellung von Trimethylamin. Zur Gewinnung grösserer Mengen der reinen Base hat Hofmann zuerst den Weg gewiesen. Aus dem S. 7 über die Trennung der durch Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak entstehenden Basen geht die Darstellungsweise zur Genüge hervor. — Um das Trimethylamin aus Häringslake [2]) zu gewinnen, wird dieselbe mit überschüssigem Aetzkalk gemengt der Destillation mittelst Dampf unterworfen. Die viel Ammoniak enthaltenden Dämpfe werden, gut gekühlt, in Wasser aufgefangen; die Lösung wird nach dem Sättigen mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand, welcher wesentlich aus Salmiak und salzsaurem Trimethylamin (nebst kleinen Mengen von salzsaurem Methylamin) besteht, wird mit absolutem Alkohol behandelt, welcher Salmiak nicht löst. Die abgedampfte weingeistige Lösung liefert bei der Destillation mit Aetzkalk wesentlich Trimethylamin (die geringen Mengen Methylamin lassen sich am besten durch Behandeln des Destillats mit Oxalsäureäther entfernen).

Die weiter unten beschriebene Ammoniumbase, das Tetramethyl-

[1]) Trimethylamin in Lösung wird neuerdings unter der Bezeichnung, Propylamin, als den Puls verlangsamendes Heilmittel gebraucht.

[2]) Winkles und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 93, 321.

ammoniumoxydhydrat, kann zur Darstellung von reinem Trimethylamin dienen, da dasselbe im Sinne folgender Gleichung beim Erhitzen zerfällt:

$$(CH_3)_4 NOH = CH_3 OH + (CH_3)_3 N.$$

Eine eigenthümliche Bildungsweise der Base hat Saenz Diez[1]) beobachtet, als er Jodmethyl auf weingeistiges Aldehydammoniak längere Zeit bei 100⁰ einwirken liess. — Analog der Entstehung von Triäthylamin (siehe dieses) ist die von Trimethylamin aus Cyansäuremethyläther und Natriummethylat zu erwarten:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \end{matrix}\right\} N + 2\,CH_3ONa = (CH_3)_3 N + COO_2Na_2.$$

Zersetzungen des Trimethylamins. Die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, ist nicht studirt worden. Cyangas bewirkt starke Bräunung unter Bildung eines dunkeln Niederschlags (welcher vielleicht ein Additionsproduct darstellt). — Cyansäureäther verändern das Trimethylamin, wie überhaupt tertiäre Basen nicht. Man war berechtigt, die Bildung vierfach substituirter Harnstoffe zu erwarten. Die Ursache liegt jedenfalls in dem Umstande, dass kein substituirbares, typisches Wasserstoffatom vorhanden ist.

Durch Einwirkung von Aethylenbromid sowie von Methylenjodid auf Trimethylamin entstehen durch directe Addition Körper, welche weiter unten beschrieben sind. Die durch Vereinigung von Trimethylamin mit Glycolchlorhydrin, Monochloressigsäure, Monochlorhydrin des Glycerins entstehenden Körper sind ebenfalls später abgehandelt. Ganz analog diesen Chlorverbindungen verhalten sich die Jodide, resp. Bromide von einatomigen Alkoholradicalen.

Salze des Trimethylamins.

Salzsaures Trimethylamin, $\left.\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ H \end{matrix}\right\} NCl$, bildet eine zerfliessliche weisse Krystallmasse. — Salzsaures Trimethylamin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ H \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in wohl ausgebildeten orangefarbenen Octaedern. — Auch mit Palladiumchlorür bildet salzsaures Trimethylamin ein gut krystallisirendes Salz.

Durch Verdunsten einer gemischten Lösung von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Trimethylamin scheiden sich farblose, dem Kalialaun gleichende Krystalle von Trimethylaminalaun aus, welche auch denselben Wassergehalt besitzen, wie jener. Ihre Zusammensetzung ist $\left.\begin{matrix} Al''' \\ \left.\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ H \end{matrix}\right\} N \end{matrix}\right\} S_2O_8 + 12\,H_2O$. Das Salz schmilzt bei 100⁰, verliert bei

[1]) Ann. Chem. Pharm. 90, 301.

120^0 unter Aufblähen Krystallwasser, schmeckt süsslich zusammenziehend und riecht nach Häringen.

Tetramethylammoniumverbindungen.

Jodmethyl vereinigt sich unter starker Wärmeentwicklung mit wasserfreiem, ruhiger mit alkoholischem Trimethylamin zu Tetramethylammoniumjodür[1], $(CH_3)_4NJ$. Dieses Salz, welches auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak (siehe S. 7) als Hauptproduct gewonnen wird, dient zur Darstellung der in diese Reihe gehörenden von Hofmann entdeckten Ammoniumbase, des Tetramethylammoniumoxydhydrats, $(CH_3)_4NOH$. Dasselbe entsteht durch Digeriren der wässrigen Lösung des Jodürs mit frisch gefälltem Silberoxyd; unter Ausscheidung von Jodsilber nimmt die Flüssigkeit eine stark alkalische Reaction an. Wird das zugesetzte Silberoxyd nicht mehr verändert, so filtrirt man ab und concentrirt das Filtrat durch Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure. Es bleibt eine krystallinische Masse zurück, welche begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Die Entstehung der Base wird durch die Gleichung:

$$2(CH_3)_4NJ + Ag_2O + H_2O = 2AgJ + 2(CH_3)_4NOH$$

erläutert.

Das Tetramethylammoniumoxydhydrat bildet sich auch bei der Behandlung von Jodmethylthialdin[2] mit Silberoxyd. Die complicirte Reaction findet vielleicht in folgender Gleichung ihren Ausdruck:

$$4(C_7H_{16}NS_2J) + 10Ag_2O + H_2O = 4AgJ + 8Ag_2S + 12C_2H_4O + (CH_3)_4N.OH.$$

In der That ist die Bildung von Jod- und Schwefelsilber, sowie Aldehyd constatirt.

Ihren sämmtlichen Reactionen und ihrer Bildungsweise aus dem Jodür nach verhält die Base sich ganz analog der Kali- oder Natronlauge: sie fällt ebenso die Metallsalzlösungen, bildet unter Ausscheidung von Wasser mit den Säuren leicht Salze, wirkt stark ätzend auf die Epidermis, verseift die Fette u. s. w. Aus ihren Salzen wird sie durch concentrirte Kali- oder Natronlauge selbst in der Siedehitze nicht abgeschieden, zeigt also die stärksten basischen Eigenschaften.

Die freie Base kann nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden; sie spaltet sich in Trimethylamin und Methylalkohol nach der Gleichung:

$$(CH_3)_4NOH = (CH_3)_3N + CH_3OH.$$

[1] Winkles, Ann. Chem. Pharm. **93**, 327.
[2] Hofmann, Jahresber. der Chemie 1857, S. 379.

Die Reaction ist besonders deshalb von Interesse, weil man nach Analogie der Spaltung der homologen Ammoniumbasen einen andern Verlauf erwarten konnte. Das Teträthylammoniumoxydhydrat z. B. zerfällt im Sinne folgender Gleichung:

$$(C_2H_5)_4NOH = (C_2H_5)_3N + H_2O + C_2H_4;$$

statt Aethylalkohols entsteht also Aethylen und Wasser. — Die Ammoniumbasen liefern somit ein Mittel, wieder rückwärts zu den tertiären Basen zu gelangen.

Tetramethylammoniumsalze. Das salpetersaure Tetramethylammonium krystallisirt in schönen langen Nadeln. Tetramethylammoniumchlorür, $(CH_3)_4NCl$, bildet zerfliessliche, wahrscheinlich reguläre Krystalle. Tetramethylammoniumchlorür-Platinchlorid, $[(CH_3)_4NCl]_2.PtCl_4$ krystallisirt in tieforangegelben Octaedern, welche durch öfteres Lösen in Waser ihre Zusammensetzung ändern.

Tetramethylammoniumjodür, $(CH_3)_4NJ$, wird sofort in reinem Zustande gewonnen durch Vereinigung von Jodmethyl mit Trimethylamin, nachdem das überschüssige Jodmethyl verjagt und das Salz einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt ist. Es bildet blendend weisse Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in absolutem Alkohol kaum löslich, in Aether total unlöslich sind. Die wässrige Lösung reagirt neutral, schmeckt jedoch intensiv bitter. Beim Erhitzen schmilzt das Salz und zerfällt bei höherer Temperatur in Trimethylamin und Jodmethyl, welche sich bei dem Erkalten wieder vereinigen, es zeigt also ein dem Salmiak analoges Verhalten. —

Polyjodide (resp. Polychloride). Das Tetramethylammoniumjodür hat die Eigenschaft, noch Jod oder Chlor aufzunehmen und krystallinische, leicht zerfallende Verbindungen zu bilden.

Tetramethylammoniumtrijodid, $(CH_3)_4NJ.J_2$, entsteht neben dem Pentajodid (s. unten), welches zuerst auskrystallisirt, durch Eintragen von alkoholischer Jodlösung in eine mit Weingeist versetzte wässrige Lösung des Tetramethylammoniumjodürs. Die späteren Krystallisationen enthalten beide Jodide, welche mechanisch zu trennen sind. Das Trijodid bildet dunkelviolette, stark glänzende rhombische Prismen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 80°. — Beim Erwärmen mit Silberoxyd entsteht neben Tetramethylammoniumoxydhydrat das jodsaure Salz desselben. —

Das Pentajodid, $(CH_3)_4NJ.J_4$, erhält man auf oben angegebene Weise in kleinen metallglänzenden monoklinischen Tafeln von grüngrauer Farbe; sie schmelzen bei 120°. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Rückbildung des Jodürs. Durch Erwärmen mit Silberoxyd wird das Pentajodid in gleicher Weise, wie das Trijodid zersetzt. Kalilauge löst dasselbe unter Bildung von Jodür, Jodkalium und jodsaurem Kali; aus der Lösung wird jedoch durch Säuren wieder Pentajodid gefällt. Die

4 Jodatome sind nur locker gebunden; mit unterschwefligsaurem Natron ist genaue Bestimmung durch Titrirung möglich.

Durch Uebergiessen des Pentajodids oder Fällen seiner concentrirten alkoholischen Lösung mit starkem wässrigem Ammoniak, erhält man eine braunschwarze, durch Reibung, Stoss oder Erhitzen über 100° (bei etwa 122°) explodirende Verbindung. Dieselbe ist unlöslich in Wasser und Weingeist, geht durch vorsichtiges Erhitzen in Pentajodid über und erleidet durch Kalilauge, Salzsäure, Schwefelwasserstoff Zersetzung. Die Analysen führen auf die Formel: $(CH_3)_4 NJ_3 + NHJ_2$. —

Das Pentajodid entsteht auch durch Behandeln von feuchtem Jodstickstoff (aus starker alkoholischer Jodlösung mit dem 3- bis 4fachen Volumen wässrigen Ammoniaks dargestellt) mit überschüssigem Jodmethyl neben Jodoform und andern Producten. War noch Ammoniak zugegen, so bildet sich eine eigenthümliche Doppelverbindung des Jodürs mit Jodoform, welche die Zusammensetzung: $(CH_3)_4 NJ + 2 CJ_3H$ besitzt. Derselbe Körper krystallisirt aus einer mit Jodmethyl versetzten alkoholischen Lösung von Jodoform und Ammoniak in schwefelgelben Nadeln, welche sich in Wasser und Aether gar nicht, in absolutem Alkohol schwer lösen. Sie riechen nach Jodoform und schmecken süss gewürzhaft.

Von Verbindungen des Tetramethylammoniumjodürs mit Chlor sind drei beschrieben, ein Tetra-, Tri- und Dichlorid. Das Tetramethylammoniumjodür-Tetrachlorid, $(CH_3)_4 NJ . Cl_4$ entsteht durch Zersetzen einer Lösung von jodsaurem Tetramethylammonium mit verdünnter Salzsäure; beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich als sehr lockere, citronengelbe Substanz ab, welche stark nach Chlorjod riecht. Das erwähnte jodsaure Salz erhält man aus dem Trijodid mittelst Silberoxyds (s. S. 19) und durch Sättigen des Filtrats mit Jodsäure.

Das Tetramethylammoniumjodürtrichlorid, $(CH_3)_4 NJ . Cl_3$, bildet sich durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Jodür; vorübergehend scheidet sich Pentajodid aus, welches später verschwindet. Die farblose Flüssigkeit scheidet beim Verdampfen einen dem Tetrachlorid sehr ähnlichen Körper aus, welcher obige Zusammensetzung besitzen soll. Derselbe entsteht auch durch Einwirkung von Dreifachchlorjod auf Tetramethylammoniumchlorür. Nicht unwahrscheinlich ist, dass das Trichlorid keine selbständige Verbindung, sondern eine Vereinigung eines Molecüls Tetrachlorid mit einem Molecül Dichlorid ist. Letzteres, $(CH_3)_4 NJ . Cl_2$, entsteht in der That durch Behandeln des Trichlorids mit heissem Wasser; beim Erkalten der Lösung setzt sich dasselbe in glänzenden, gelben, federartig gruppirten Krystallen des quadratischen Systems ab. Durch öfteres Lösen in Wasser erleiden dieselben weitere Zersetzung.

Das Tetramethylammoniumjodür bildet mit Quecksilberjodid zwei Doppelsalze. Das eine, $(CH_3)_4 NJ . HgJ_2$, durch Schütteln des Trijodids mit metallischem Quecksilber oder Behandeln von Quecksilberjodid mit einer heissen alkoholischen Lösung von Jodür zu erhalten, krystallisirt

in kleinen hellgelben Prismen. Das andere, $[(CH_3)_4NJ] . 3HgJ_2$, kann aus dem erstern durch weiteres Zufügen von Quecksilberjodid, sowie durch Schütteln des Pentajodids mit Quecksilber dargestellt werden; es bildet citronengelbe, wachsglänzende Schuppen, welche durch längere Behandlung mit Quecksilber wieder in das erste Doppelsalz übergeführt werden können.

Jodtetramethylammoniumjodür, $(CH_2J)(CH_3)_3NJ$, entsteht durch directe Addition von Trimethylamin zu Methylenjodid als ein in Nadeln krystallisirender Körper. Die beiden Jodatome sind ungleich stark gebunden, wie sich beim Behandeln des Salzes mit Silberoxyd zeigt; in der Kälte entfernt dasselbe nämlich nur das extraradicale Jod, in der Wärme beide Atome und substituirt an deren Stelle die Hydroxylgruppe. Im ersten Falle bildet sich die Base, $(CH_2J)(CH_3)_3NOH$, Jodtetramethylammoniumoxydhydrat, im anderen das Oxytetramethylammoniumoxydhydrat, $[CH_2(OH)](CH_3)_3NOH$. Beide Basen liefern mit Leichtigkeit Salze; die chlorwasserstoffsauren bilden mit Platinchlorid gut krystallisirende Verbindungen; die aus der ersteren Base entstehende krystallisirt in Tafeln, das der anderen entsprechende Doppelsalz in grossen Octaedern. — Vergleicht man das Verhalten des Jodtetramethylammoniumjodürs mit der weiter unten beschriebenen analogen Bromäthylverbindung, $(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3NBr$, so begegnet man einem interessanten Unterschied. Durch Silberoxyd werden ebenfalls beide Bromatome eliminirt, jedoch das eine (intraradicale) zugleich mit einem Wasserstoffatom, so dass eine Vinylbase entsteht, $(C_2H_3)(C_2H_5)_3NOH$. Nach Analogie hätte man also eine Methenylverbindung $(CH)(CH_3)_3NOH$ erwarten sollen.

Aethyl-amine und ammoniumbasen.

Die Aethyl enthaltenden Stickstoffbasen sind von allen analogen Verbindungen der Fettsäurereihe am sorgfältigsten erforscht. Das Aethylamin wurde von Wurtz [1]) und bald nach ihm von Hofmann [2]) entdeckt. Letzterer lehrte Di- und Triäthylamin, sowie die Tetraäthylammoniumverbindungen kennen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 71, 326; 76, 317.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 74, 117; 78, 253.

Aethylamin.

(Syn. Aethylamid, Aethyliaque, Aethammine).

Zusammensetzung: $C_2H_7N = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$

Eigenschaften. Das Aethylamin ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche ammoniakalisch riecht und stark alkalisch reagirt; es siedet bei 18,7°. Zum Erstarren konnte dasselbe unter keinen Umständen gebracht werden. Das specifische Gewicht beträgt 0,6964 bei 8° (Wurtz); die Dampfdichte wurde zu 1,576 bestimmt (berechnet 1,56).

Mit Wasser mischt sich Aethylamin in allen Verhältnissen unter Wärmeentwicklung zu einer dicklichen Flüssigkeit. — An einer Kerze entzündet brennt Aethylamin mit gelblicher Flamme.

Wird dasselbe durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, so wird es vollständig zersetzt; Blausäure, Ammoniak und Wasserstoff entstehen neben geringen Mengen Stickstoff und einem Kohlenwasserstoff. Eine Reihe starker elektrischer Funken zerlegen das gasförmige Aethylamin in Stickstoff und eine theerartige Substanz. — Das in Wasser gelöste Aethylamin ist durch stark basische Eigenschaften ausgezeichnet; es treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Darstellung und Entstehungsweisen. Das Aethylamin wurde zuerst aus dem cyansauren Aethyläther mittelst Kali erhalten. Die Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + 2\,KOH = CO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Das bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali (s. dies Lehrbuch I, 177) gewonnene Rohproduct wird unter Abkühlung mit concentrirter Kalilauge in einem Destillationsapparate zusammengebracht. Die schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Reaction wird später durch Erwärmen unterstützt, und dieses fortgesetzt, bis der Kolbeninhalt trocken ist. Man fängt die übergehenden Dämpfe in Salzsäure auf und erhitzt die zur Trockne verdampfte Lösung zur Darstellung der wasserfreien Base in gleicher Weise mit Aetzkalk, wie bei Methylamin beschrieben wurde. Das trockne Aethylamin kann in einer stark abgekühlten U-Röhre condensirt werden.

Auch aus dem cyanursauren Aethyläther kann die Base bereitet werden. Jedoch verläuft diese Reaction nicht so glatt, wie die erstere, da mehrere Zwischenproducte auftreten, von denen zwei genauer untersucht sind. Ihre Zusammensetzung, welche durch die Formeln $C_8H_{17}N_3O_2$ und $C_7H_{11}N_3O_3$ ausgedrückt wird, lässt annehmen, dass der eine Körper Triäthylbiuret, der andere Diäthylcyanursäure ist.

Im Princip ähnlich mit der Entstehung aus Cyan- resp. Cyanursäureäther ist die aus Aethyl-[1]) und dem einen Diäthylharnstoff[2]). Beide liefern beim Kochen mit Kalilauge Aethylamin, der erstere neben Ammoniak, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:

$$\text{I.} \quad \left.\begin{matrix} CONH_2 \\ H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + 2\,KOH = CO\,O_2K_2 + H_3N + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

$$\text{II.} \quad \left.\begin{matrix} CON\left\{\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. \\ H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + 2\,KOH = CO\,O_2K_2 + 2\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Nach Hofmann[3]) bedient man sich zur Darstellung von Aethylamin des Bromäthyls, welches man auf alkoholisches (oder auch wässriges) Ammoniak bei erhöhter Temperatur im geschlossenen Rohr einwirken lässt.

Werden statt des Bromäthyls Jod- oder Chloräthyl angewandt, so scheint die Reaction complicirter zu verlaufen, indem reichliche Mengen höher äthylirter Basen entstehen. Zur Trennung derselben bedient man sich am besten des Oxalsäureäthyläthers[4]).

Man verfährt nach Hofmann[5]) folgendermaassen: Der Röhreninhalt, welcher aus den Jodüren oder Bromüren des Ammoniums, Mono-, Di-, Tri- und Teträthylammoniums besteht, wird nach dem Filtriren und Eindampfen mit concentrirter Natronlauge versetzt. Das Gemenge der Basen wird von der Salzlösung mittelst Scheidetrichter getrennt und mit Aetzkali oder Natron gut getrocknet. Man lässt nun wasserfreien Oxalsäureäther tropfenweise zu den Basen treten und sorgt, da sich das Gemenge stark erwärmt, durch Rückflusskühler dafür, dass man keinen Verlust an Basen erleide; auf 2 Theile der letzteren lässt man etwa 3 Theile des Aethers zufliessen. Triäthylamin wird nicht verändert. Um die Zersetzung zu vollenden, wird das Ganze am besten in einem Autoclaven längere Zeit im Wasserbade erwärmt, und dann erst Triäthylamin und der entstandene Alkohol abdestillirt. Der breiartige Rückstand, welcher aus Diäthyloxamid, $C_2O_2\left(N\left\{\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right.\right)_2$ und Diäthyloxaminsäureäther, $C_2O_2\left\{\begin{matrix} N\,(C_2H_5)_2 \\ O\ \ C_2H_5 \end{matrix}\right.$, besteht, wird nun in eine Kältemischung gebracht und auf einem Leinwandfilter abgepresst. Der feste Rückstand liefert nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser reines Diäthyloxamid. Die abgepresste Flüssigkeit enthält noch höchst geringe Mengen Alkohol, Triäthylamin

1) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. **76**, 317.

2) Habich und Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **105**, 395.

3) Ann. Chem. Pharm. **74**, 117.

4) Eine Scheidung der Basen durch fractionirte Destillation ist, obwohl ihre Siedepunkte weit auseinander liegen, nicht möglich; ja man hat gefunden, dass das am wenigsten flüchtige Triäthylamin fast vollständig mit dem ersten Destillat übergeht.

5) Jahresber. d. Chem. 1861, S. 494. — Berl. chem. Ges. **3**, 109 und 776.

und Spuren von Diäthyloxamid, ist wesentlich Diäthyloxaminsäure-Aethyläther, welcher durch Rectification als eine bei 250° bis 254° siedende Flüssigkeit erhalten wird. Aus dem Diäthyloxamid wird durch Destillation mit Kali oder Kalk das reine Aethylamin gewonnen:

$$C_2O_2\left(N\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right)_2 + 2\,KOH = C_2O_2O_2K_2 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Nach Wöhler und Dünhaupt[1]) bildet sich wesentlich Aethylamin, wenn man in ein zum gelinden Sieden erhitztes Gemenge von Jodäthyl und absolutem Alkohol (zu gleichen Volumen) trockenes Ammoniak leitet; das Gefäss muss mit einem Kühlrohr verbunden sein. Nach dem Erkalten sättigt man mit Ammoniak und lässt die Flüssigkeit so lange verschlossen stehen, bis durch Wasser keine Trübung hervorgebracht wird, dampft dann zur Trockne und destillirt mit Kali.

Fast immer wurde früher Jod- oder Bromäthyl zur Darstellung des Aethylamins und der Aethylbasen verwandt. Schon vor längerer Zeit hatte Stas die Bildung schöner Krystalle von salzsaurem Aethylamin beobachtet, als er eine ätherische Ammonlösung und Chloräthyl in verschlossenen Gefässen langsam auf einander einwirken liess und die Mischung öfter den Sonnenstrahlen aussetzte. — Nach Groves[2]) erhält man durch siebenstündiges Erhitzen von 1 Volumen Chloräthyl mit 3 Volumen starker alkoholischer Ammoniaklösung auf 100° vorzugsweise chlorwasserstoffsaures Aethylamin.

Hofmann[3]) hat neuerdings die bei der Chloralfabrikation reichlich abfallenden Nebenproducte, welche viel Chloräthyl enthalten, mit Erfolg zur Darstellung von Aethylbasen im Grossen verwerthet. Die angewandte Flüssigkeit war farblos, in Wasser unlöslich, und destillirte zwischen 17° und 50° über. 500 Cc derselben werden mit dem dreifachen Volumen starken alkoholischen Ammoniaks in einem etwa 5 Liter fassenden, schmiedeeisernen Digestor, eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Das Rohproduct wird wesentlich ebenso behandelt, wie das durch Jod oder Bromäthyl gewonnene (vergl. S. 23). Zur Trennung der Basen, von denen Diäthylamin am reichlichsten gebildet zu werden scheint, wird das oben beschriebene Verfahren mit Oxalsäureäther angewandt. Aus 5 Liter des Nebenproductes können auf diese Weise $1^1/_2$ Liter der wasserfreien Basen erhalten werden.

Auch der salpetersaure Aethyläther[4]) kann zur Darstellung von Aethylbasen dienen. Man erhitzt im geschlossenen Rohre 1 Volumen desselben mit 3 Volumen gesättigten alkoholischen Ammoniaks auf 100° (12 Stunden lang). Das Product wird nach dem Eindampfen mit Kali

[1]) Ann. Chem. Pharm. **86**, 374.

[2]) Jahresber. d. Chem. 1860, 390.

[3]) Berl. chem. Ges. **3**, 109.

[4]) Juncadella, Ann. Chem. Pharm. **110**, 254; C. Lea, Jahresber. 1861, 493; Heintz, daselbst 1863, 408. Clermont hat Aethylamin aus phosphorsaurem Aethyläther und weingeistigem Ammoniak dargestellt.

destillirt; die entweichenden Basen können dann nach der Hofmann'schen Methode geschieden werden. — Noch ein anderes, von Carey Lea [1]) angegebenes Verfahren zur Trennung derselben sei hier mitgetheilt: Die gemischten Basen fängt man in verdünnter Schwefelsäure auf, behandelt die scharf (bei 120°) getrockneten schwefelsauren Salze mit absolutem Alkohol, welcher das Ammonsalz nicht löst. Aus dem Rückstand der weingeistigen Lösung werden die Basen durch Kali gewonnen; die wässrige Lösung derselben sättigt man mit krystallisirter Pikrinsäure und gewinnt die mit sehr verschiedener Löslichkeit begabten Pikrate durch fractionirte Krystallisation. Das Triäthylaminsalz schiesst zuerst in gelben Nadeln an; das Filtrat liefert beim Verdunsten bräunliche Prismen von pikrinsaurem Aethylamin, während aus der übrigen Flüssigkeit sich das strahlig krystallisirende Diäthylaminsalz abscheidet.

Die übrigen Bildungsweisen des Aethylamins sind zum grössten Theil theoretisch interessant, eignen sich jedoch nicht zur Darstellung grösserer Mengen, weil entweder die Muttersubstanzen zu schwer zu beschaffen sind oder die Ausbeute sehr gering ist.

Analog der Reduction von Nitrocarbol (s. S. 7) zu Methylamin entsteht aus dem von V. Meyer und Stüber entdeckten Nitroäthan, $C_2H_5(NO_2)$, durch nascirenden Wasserstoff Aethylamin [2]). Die Reaction geht im Sinne folgender Gleichung vor sich:

$$C_2H_5(NO_2) + 6H = 2H_2O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Man muss, um sofort ein reines Product zu erhalten, für einen ruhigen Verlauf der Einwirkung Sorge tragen; dann ist die Ausbeute vortrefflich. — Entsprechend dem Verhalten der Blausäure zu nascirendem Wasserstoff wird Acetonitril [3]) durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure in Aethylamin umgewandelt:

$$CH_3CN + 4H = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Man wendet zweckmässig den bei Methylamin S. 8 beschriebenen Apparat an und destillirt das Rohproduct direct mit Aetzkalk. Die Ausbeute beträgt nur $^1/_5$ bis $^1/_6$ des angewandten Nitrils [4]).

Wie aus Glycocoll Methylamin, so entsteht aus dem homologen Alanin [5]) (Amidopropionsäure) durch Erhitzen Aethylamin neben Kohlensäure:

$$C_2H_4(NH_2)COOH = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO_2.$$

[1]) Jahresber. d. Chem. 1861, 493.

[2]) Berl. chem. Ges. 5, 393.

[3]) Mendius, Ann. Chem. Pharm. 121, 142. Siersch, daselbst 144. 137.

[4]) Das dem Propionitril isomere Aethylcyanür, C_2H_5NC, zerfällt durch verdünnte Säuren in Aethylamin und Ameisensäure nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C\end{matrix}\right\}N + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + H.CO.OH.$$

[5]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 101, 297.

Wird Salmiak mit Alkohol auf 260° und höher, oder ätherschwefelsaurer Baryt mit alkoholischem Ammoniak auf 250° erhitzt [1]), so bilden sich Salze von äthylirten Basen, vorwiegend von Aethylamin.

Strecker [2]) erhielt das Aethylamin durch Zersetzung des äthaminschwefelsauren Ammoniaks (s. dies Lehrbuch I, 987) mit Kali. Die Ausbeute bei diesem ziemlich einfachen Verfahren ist nicht ergiebig.

Endlich sei noch die Entstehung der Base aus weissem Präcipitat, HgH_2NCl, durch Erhitzen mit Jodäthyl erwähnt [3]); hierbei bilden sich jedoch ebenfalls die höher äthylirten Basen.

Ein natürliches Vorkommen des Aethylamins ist bisher nicht constatirt worden, dagegen ist dasselbe als Fäulniss- und Destillationsproduct pflanzlicher, wie thierischer Stoffe [4]) beobachtet worden. Seine Gegenwart im Steinkohlentheer, Knochenöl, sowie in den Producten der Destillation des Torfes ist nachgewiesen. Ferner tritt die Base bei Fäulniss [5]) von Waizenmehl, Hefe u. s. w. auf.

Chemisches Verhalten und Umwandlungen des Aethylamins. In dem Verhalten des Aethylamins zu den Lösungen von Salzen tritt überall die vollkommenste Analogie mit dem Ammoniak hervor, wenn auch dieses geringere basische Eigenschaften besitzt. Unterschiede zeigen sich in der Löslichkeit resp. Unlöslichkeit der entstandenen Niederschläge. Die in Cadmium- Nickel- und Cobaltlösungen erzeugten Fällungen sind in überschüssigem Aethylamin nicht löslich, der Kupferniederschlag nur schwer, dagegen die in Zinnchlorid, Zink- und Thonerdesalzen hervorgebrachten Fällungen im Ueberschuss leicht löslich. Mit Erfolg ist der letztere Umstand für die quantitative Trennung von Eisenoxydhydrat und Thonerde verwerthet worden.

Die in Gold- und Silberlösungen entstandenen Niederschläge verhalten sich in ihrem Aussehen und ihrer Löslichkeit, wie die Ammoniakfällungen, jedoch erhält man keine dem Knallgold oder Knallsilber entsprechenden explosiven Verbindungen.

Mit Platinchlorür liefert Aethylamin, wie das Methylamin, Körper, welche eine den Platinbasen analoge Zusammensetzung haben.

Wird Aethylamin mit Platinchlorür vermischt, so erfolgt Vereinigung unter starker Wärmeentwicklung; ein rothes, in Wasser unlösliches Pulver scheidet sich ab, welches dem Magnus'schen Salz entspricht, $Pt\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}NCl\right)_2$. Durch Erwärmen desselben mit überschüssigem Aethylamin löst es sich (unter Hinterlassung eines schwarzen explosiven

1) Berthelot, Ann. Chem. Pharm. 83, 109.
2) Ann. Chem. Pharm. 75, 50. Vergl. auch E. Meyer, J. pr. Chem. 68, 279.
3) Sonnenschein, Ann. Chem. Pharm. 101, 20.
4) Vergl. Anderson, Ann. Chem. Pharm. 80, 53. Vohl, daselbst 109, 197.
5) Sullivan, Jahresber. d. Chem. 1858, 230. J. pr. Chem. 71, 471.

Pulvers) und geht in eine dem Reiset'schen Salz analoge Verbindung, $Pt\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\Big)_4Cl_2$ über, welche beim Verdunsten schöne, in Alkohol und Wasser lösliche Prismen bildet. Das schwefelsaure Salz, $SO_2O_2Pt\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\Big)_4$, wird durch Digeriren mit schwefelsaurem Silber in voluminösen Krystallen erhalten.

Durch Einwirkung von Aethylamin auf Palladiumchlorür entstehen Körper, denen ohne Zweifel die entsprechende Zusammensetzung zukommt. Durch Fällen einer Palladiumchlorürlösung mit Aethylamin erhält man einen röthlichgelben, krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung: $Pd\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}NCl\Big)_2$. Derselbe geht beim Verdunsten seiner mit Aethylamin versetzten Lösung in die Verbindung $Pd\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\Big)_4Cl_2$ über, welche in farblosen Prismen krystallisirt.

Aethylamin zersetzt die Aether organischer Säuren in ganz analoger Weise, wie Ammoniak. Essigäther liefert Aethylacetamid nach der Gleichung: $(CH_3)COOC_2H_5 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}N + C_2H_5OH$; mit Oxaläther entsteht das öfter genannte Diäthyloxamid, aus dem orthoameisensauren Aethyläther durch Erhitzen im geschlossenen Rohre ameisensaures Aethylamin (entsprechend der Bildung von ameisensaurem Ammoniak bei Anwendung von Ammoniak).

Die Einwirkung anderer Körper auf Aethylamin ist Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Kräftige Oxydationsmittel zersetzen dasselbe vollständig. Durch Erhitzen mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure [1]) wird neben Stickstoff und Wasser Aldehyd und Essigsäure erhalten. — Wird Aethylamin mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Jodwasserstoff [2]) im geschlossenen Rohre auf 270° bis 280° erhitzt, so wird ein Zerfallen in Ammoniak und Aethylwasserstoff bewirkt (vergl. das Verhalten des Methylamins, S. 10).

Chlor, Brom und Jod wirken lebhaft auf Aethylamin unter Bildung von Substitutionsproducten ein, von denen das durch Chlor entstehende rein dargestellt ist.

Dichloräthylamin [3]), $C_2H_5Cl_2N$. Leitet man Chlorgas in Aethylamin, so ist die Reaction sehr heftig und tief eingreifend. Um dieselbe zu mässigen, lässt man Chlor in den oberen Theil einer unten verengten und geschlossenen Röhre treten, in welcher eine verdünnte Lösung von Aethylamin enthalten ist; man sorgt durch Eintauchen in schmelzendes

[1]) Wanklyn und Chapmann, Jahresber. d. Chem. 1866, 281.
[2]) Berthelot, Jahresber. d. Chem. 1867, 345.
[3]) Wurtz, Jahresber. d. Chem. 1850, 447.

Eis für gute Abkühlung. Neben salzsaurem Aethylamin bildet sich das Dichloräthylamin, welches in Oeltropfen zu Boden sinkt und sich so der weiteren Einwirkung des Chlors entzieht. Die Reaction vollzieht sich also im Sinne folgender Gleichung:

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 4\,Cl = 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + C_2H_5Cl_2N.$$

Das Dichloräthylamin ist nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium eine hellgelbe Flüssigkeit von stechendem, zu Thränen reizendem Geruch, deren Siedepunkt bei 91° liegt. Wird der Dampf derselben zu stark erhitzt, so zersetzt er sich unter Detonation. — An feuchter Luft geht das Dichloräthylamin partiell in salzsaures Aethylamin über. Der Körper ist ohne alle basischen Eigenschaften; die des Aethylamins sind also durch Eintritt von zwei Chloratomen vernichtet. Die Reactionen der Verbindung geben keinen bestimmten Aufschluss über die Constitution derselben. Wurtz stellt die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}N$ als rationelle auf; er begründet dieselbe mit dem vollständigen Fehlen des basischen Charakters.

Das Verhalten des Körpers gegen Kali scheint nicht für eine Gleichwerthigkeit beider Chloratome zu sprechen. Wesentlich verläuft zwar die Reaction nach der Gleichung:

$$C_2H_5Cl_2N + 3\,KOH = KOC_2H_3O + 2\,KCl + H_3N + H_2O;$$

immer bildet sich jedoch neben essigsaurem Kali, Chlorkalium und Ammoniak ein chlorhaltiges Gas und ein Oel von üblem Geruch. Auch durch salpetersaures Silber wird nur ein Theil des Chlors gefällt (etwa $^3/_4$).

Leitet man Schwefelwasserstoff zu Dichloräthylamin, so entsteht unter Schwefelabscheidung salzsaures Aethylamin:

$$2\,C_2H_5Cl_2N + 2\,H_2S = 2\,S + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl.$$

Durch Erhitzen mit Aethyläther (im geschlossenen Rohr) findet Bildung von salzsaurem Aethylamin, Aldehyd und zweifachgechlortem Aether statt. — Durch längere Einwirkung von Chlor auf den Körper entsteht schliesslich der Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6.

Mit Brom scheint die Reaction ganz analog zu verlaufen, jedoch ist das Product, ein gelbes Oel, nicht näher untersucht worden.

Durch Zusatz von Jod zu wässrigem Aethylamin erhält man eine dicke schwarze Flüssigkeit, aus welcher durch Schütteln mit Aether Dijodäthylamin, $C_2H_5J_2N$, als schwarzblaue Flüssigkeit zu gewinnen ist, wenn auch nicht in völlig reinem Zustande. Dasselbe kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Kali scheint in anderer Weise darauf einzuwirken, als auf Dichloräthylamin.

Ein Product, in welchem Cyan an Stelle von Wasserstoff im Aethylamin eingetreten ist, erhält man durch Einleiten von gasförmigem Chlor-

cyan in eine ätherische Lösung von Aethylamin [1]). Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_2N_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CNCl = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Das entstehende Aethylcyanamid, eine dem Colophonium ähnliche Masse, von schwach basischen Eigenschaften, geht durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Eindampfen in das polymere Triäthylmelamin, $C_3N_3H_3(C_2H_5)_3N_3$, über, welches gut krystallisirt. Beim Erhitzen auf 200° spaltet sich das Aethylcyanamid in Diäthylcyanamid und Aethyldicyandiamid wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\CN\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\(CN)_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_2.$$

Durch Einwirkung salpetriger Säure [2]) auf Aethylamin zerfällt dasselbe, wie die andern primären Amine, in Wasser, Stickstoff und salpetrigsauren Aethyläther:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2NOOH = 2H_2O + 2N + C_2H_5O.NO.$$

Anders verläuft die Zersetzung, wenn man die Lösung von salpetrigsaurem Aethylamin erwärmt (vergl. S. 31).

Cyansäure und ihre Aether bilden mit Aethylamin zusammengebracht durch Addition substituirte Harnstoffe; durch erstere entsteht Aethylharnstoff, durch den Aethyläther Diäthylharnstoff [3]) u. s. w.

Das Verhalten des Aethylamins zu Schwefelkohlenstoff [4]) entspricht genau dem des Methylamins (vergl. S. 10), indem 2 Molecüle der Base mit 1 Molecül Schwefelkohlenstoff zusammentreten und das Aethylaminsalz der Aethylsulfocarbaminsäure bilden. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid und andern Metallsalzlösungen das höchst charakteristisch riechende Aethylsenföl, $\left.\begin{matrix}CS\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$.

Erwärmt man Aethylamin mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform [5]), so entsteht unter heftiger Einwirkung das furchtbar riechende Aethylcyanür, welches, zu der Classe der Carbylamine gehörig, nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C\end{matrix}\right\}N$ zusammengesetzt ist. Die Bedeutung dieser höchst empfindlichen allgemeinen Reaction für die qualitative Nachweisung primärer Basen ist schon oben S. 11 erörtert worden. —

[1]) Cahours und Cloez, Ann. Chem. Pharm. **90**, 91.
[2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm, **75**, 356.
[3]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. **80**, 346.
[4]) Hofmann, Berl. chem. Ges. **1**, 25 u. 169.
[5]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **144**, 114.

Aethylenbromid bildet mit Aethylamin das Bromid einer äthylirten Aethylenbase, welche weiter unten beschrieben ist.

Die Salze des Aethylamins sind sehr zahlreich; die Löslichkeit der meisten in Alkohol macht die Trennung von beigemengten Ammonsalzen möglich. Als Ausgangspunkt für die Darstellung dient gewöhnlich das salzsaure Aethylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$, dessen Gewinnung vielfach oben angegeben ist. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in breiten, höchst zerfliesslichen Blättchen. Dieselben schmelzen gegen 80°; höher erhitzt findet partielle Zersetzung statt unter Ausstossen von weissen Dämpfen. Nach dem Erstarren ist das Salz verändert.

Salzsaures Aethylamin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, entsteht beim Vermischen concentrirter Lösungen nach Zusatz von Alkohol als gelber Niederschlag, welcher aus Wasser umkrystallisirt, in dunkelorangegelbe dem Würfel sehr ähnliche Rhomboeder übergeht. Durch Kochen mit überschüssigem Aethylamin scheint die Verbindung in die salzsaure Verbindung einer Platinbase übergeführt zu werden. — Salzsaures Aethylamin-Goldchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right) . AuCl_3$, krystallisirt in schönen goldgelben Prismen, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen. — Salzsaures Aethylamin-Queksilberchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . HgCl_2$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beider Salze in kleinen weissen Blättchen aus. — Salzsaures Aethylamin - Quecksilbercyanid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl . Hg(CN)_2$, erhält man nach dem Eindunsten der gemischten Lösungen in kleinen Blättchen, welche in Wasser, wie in kaltem Alkohol, leicht löslich sind. —

Salzsaures Aethylamin-Palladiumchlorür, $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PdCl_2$, wird durch Verdampfen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Aethylamin mit überschüssigem Palladiumchlorür, in schwarzen Krystallen erhalten, welche im durchfallenden Licht roth erscheinen.

Das brom- und das jodwasserstoffsaure Aethylamin sind nicht näher beschrieben worden.

Das schwefelsaure Aethylamin, $SO_2O_2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2$, ist höchst zerfliesslich und nicht krystallisirbar, auch in Alkohol sehr leicht löslich. Einige Doppelsalze krystallisiren sehr gut, so das dem Alaun entsprechende $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\\Al'''\end{matrix}\right\}S_2O_8 + 12H_2O$, in Octaedern mit Würfelflächen, ferner die

Verbindung mit schwefelsaurer Magnesia, in durchsichtigen Prismen. Auch die Doppelsalze mit Kupfervitriol und Kupferchlorid sind dargestellt.

Das saure schwefligsaure Aethylamin, $SO\begin{matrix}ON\\OH\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right.$ ist durch Einleiten schwefliger Säure in eine ätherische Aethylaminlösung bereitet worden; es liefert mit Aldehyden krystallisirende Verbindungen.

Das salpetersaure Aethylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NONO_2$, ist nur schwierig in sehr zerfliesslichen Schuppen krystallisirend zu erhalten. — Das salpetrigsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N.ONO$, ist nur in Lösung und in der Kälte beständig. Versucht man die durch Zersetzung von salpetrigsaurem Silber mit salzsaurem Aethylamin erhaltene Flüssigkeit einzudampfen, so zerfällt das Salz in Stickstoff, Alkohol und Wasser:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NONO = 2N + C_2H_5OH + H_2O.$$

Glatt verläuft die Reaction nicht, da immer ein stickstoffhaltiger Körper auftritt, welcher wohl mit dem weiter unten beschriebenen Nitrosodiäthylin identisch ist.

Die der phosphorsauren Ammonmagnesia entsprechende phosphorsaure Aethylamin-Magnesia, $\left.\begin{matrix}Mg\\ \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}PO_4 + 5H_2O$, entsteht auf gleiche Weise wie jene: zuerst flockig ausgeschieden wird die Verbindung allmählig krystallinisch. Sie ist leichter löslich, als das Ammonsalz und verliert über Schwefelsäure alles Wasser und einen Theil des Aethylamins.

Molybdänsaures Aethylamin, $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2Mo_4O_7$, wird durch Lösen der Molybdänsäure in Aethylamin und Verdunsten in weissen Schuppen erhalten, welche beim Trocknen Aethylamin aushauchen. Die Lösung erzeugt in phosphorsäurehaltigen Lösungen einen gelben, flockigen Niederschlag.

Das Aethylammoniumsulfhydrat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NSH$, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark gekühltes Aethylamin in schönen farblosen Krystallen gewonnen, welche an der Luft gelb werden und zerfliessen.

Das kohlensaure Aethylamin, $CO O_2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2$, ist, wenn auch nicht völlig rein, durch Destillation von salzsaurem Aethylamin mit kohlensaurem Natron dargestellt worden; es bildet Krystalle, welche sehr leicht in Wasser löslich und schon bei gewöhnlicher Temperatur partielle Zersetzung erleiden.

Das sogenannte wasserfreie kohlensaure Aethylamin, welches durch Einleiten trockner Kohlensäure in abgekühltes Aethylamin als weisse pulverige Masse erhalten wird, ist äthylcarbaminsaures Aethylamin, $CO\left\{\begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ H \end{array}\right. \\ ON\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ H_3 \end{array}\right. \end{array}\right.$. Dasselbe löst sich leicht in Wasser; Chlorcalcium wird erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen gefällt.

Das oxalsaure Aethylamin, $C_2O_2O_2\left(\begin{array}{l} C_2H_5 \\ H_3 \end{array}\right\}N\Big)_2$, wird durch genaue Neutralisation von Aethylaminlösung mit Oxalsäure in Rhomboedern erhalten. Durch Erhitzen verliert es Wasser und geht in Diäthyloxamid über:

$$C_2O_2O_2\left(\begin{array}{l} C_2H_5 \\ H_3 \end{array}\right\}N\Big)_2 - 2\,H_2O = C_2O_2\left(N\begin{array}{l} H \\ C_2H_5 \end{array}\right)_2.$$

Das essigsaure Aethylamin, $\left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ H_3 \end{array}\right\}NOC_2H_3O$, durch Einleiten von Aethylamindämpfen in Eisessig darstellbar, bildet weisse, sehr zerfliessliche Krystalle. — Das ameisensaure Aethylamin, welches nicht näher beschrieben ist, bildet sich bei der Zersetzung des Aethylcyanürs (Aethylcarbylamins) mit verdünnter Salzsäure (vergl. Anmerk. [4]) S. 25). Das pikrinsaure Salz ist oben S. 25 erwähnt.

Diäthylamin (Syn. Biäthylamin).

$$\text{Zusammensetzung: } C_4H_{11}N = \left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{array}\right\}N.$$

Mit der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes von organischen Basen steigt die Zahl der möglichen Isomerieen ausserordentlich; das Diäthylamin ist gleich zusammengesetzt mit Butylamin und Methylpropylamin. Wegen der verschiedenen Butyle, resp. Propyle sind mindestens sechs mit Diäthylamin isomere Basen möglich.

Das Diäthylamin ist eine farblose, brennbare Flüssigkeit von stark basischen Eigenschaften, welche bei 57,5^0 siedet. In Wasser ist dasselbe leicht löslich.

Das Diäthylamin wurde von Hofmann unter den Producten der Einwirkung von Brom-, Jod- oder Chloräthyl auf Ammoniak aufgefunden (vergl. oben S. 23). Die Gewinnung aus dem entstandenen Gemenge mit Hülfe des Oxalsäureäthers geht aus dem früher (S. 23) Mitgetheilten hervor. (Ueber die Trennung mittelst Pikrinsäure vergl. S. 25.) — Die Entstehung von Diäthylamin aus Salpetersäureäthyläther und Ammoniak neben den andern Aethylbasen ist schon (S. 24) erwähnt. —

Von anderen Bildungsweisen der Base sind die Darstellungen aus Diäthylanilin durch Einwirkung von Salpetersäure, und aus Triäthylharnstoff, sowie Diäthylcyanamid mittelst Kali (s. unten) aufzuführen. Praktischen Werth besitzen dieselben durchaus nicht.

In pflanzlichen oder thierischen Producten ist die Base bisher noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden.

Chemisches Verhalten und Umwandlungen des Diäthylamins.

Gegen Salzlösungen verhält sich Diäthylamin dem Aethylamin sehr ähnlich; nur in einigen Reactionen unterscheiden sich beide: die in Quecksilberchlorid entstandene Fällung löst sich nicht in Essigsäure. Kupferoxydhydrat ist kaum, Zinkoxydhydrat gar nicht löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. In Palladiumchlorür entsteht durch Diäthylamin kein Niederschlag.

Die Einwirkung der Halogene auf Diäthylamin ist kaum untersucht worden; die Bildung von Substitutionsproducten ist jedoch erwiesen, über deren nähere Zusammensetzung nichts festgestellt ist. — Durch Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Diäthylamin erhält man Diäthylcyanamid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ CN\end{matrix}\right\}N$, denselben Körper, welcher durch Erhitzen von Aethylcyanamid entsteht (s. S. 29). Die Verbindung ist eine bei etwa 190° siedende Flüssigkeit, welche durch Basen sowohl, wie durch Säuren unter Wasseraufnahme in Ammoniak, Diäthylamin und Kohlensäure zerfällt:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ CN\end{matrix}\right\}N + 2\,H_2O = H_3N + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}N + CO_2.$$

Salpetrige Säure wirkt nach Riche[1]) auf das Diäthylamin unter Bildung von Wasser, Stickstoff und salpetrigsaurem Aethyläther ein, wie durch folgende Gleichung erläutert wird:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}N + 3\,NOOH = 2\,H_2O + 2\,N + 2\,(C_2H_5ONO).$$

Ganz anders verläuft die Reaction (Geuther[2]), wenn man durch Zersetzung von salzsaurem Diäthylamin mit salpetrigsaurem Kali zunächst die Bildung von salpetrigsaurem Diäthylamin bewirkt. Erhitzt man nämlich eine concentrirte gemischte Lösung beider Salze und destillirt, so erhält man neben unzersetztem Diäthylamin ein gelbliches Oel. Gleichzeitig entweicht Stickstoff und Stickoxyd, welche von einer secundären Zersetzung herrühren. Nachdem das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. **111**, 91; ferner Schiele, Jahresber. d. Chem. 1871, 695.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **128**, 151.

neutralisirt ist, wird nach wiederholter Destillation das mit Chlorcalcium getrocknete Oel für sich der Rectification im Kohlensäurestrom unterworfen. Das so gewonnene reine Product besitzt die Zusammensetzung $C_4N_{10}NO$ und ist nach seiner Entstehung und seinen Reactionen als Nitrosoderivat des Diäthylamins aufzufassen: $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\NO\end{matrix}\right\}N$; es entsteht nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N + NOOH = H_2O + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\NO\end{matrix}\right\}N.$$

Der Körper besitzt einen aromatischen Geruch und brennenden Geschmack; er siedet bei 177°; sein specifisches Gewicht beträgt 0,951 (bei 17,5°). An der Luft wird seine Farbe allmählig dunkler.

Das Nitrosodiäthylin besitzt einen ziemlich hohen Grad von Beständigkeit. So wird es von starken Basen erst bei hohen Temperaturen angegriffen. Concentrirte Kalilauge wirkt im geschlossenen Rohre erst zwischen 130° und 150°, alkoholisches Kali gegen 140° zersetzend ein. Neben einem brennbaren und einem nicht brennbaren Gase bilden sich Aethylamin, Ammoniak und kohlensaures Kali vielleicht nach der Gleichung:

$$4\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\NO\end{matrix}\right\}N + 8KOH = 4CO\,O_2K_2 + 4\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2H_3N + \\ 2C_2H_4 + 2N + 3H_2O.$$

Man kann also aus dem Diäthylamin auf einem Umwege wieder zu Aethylamin und Ammoniak zurückgelangen. Schwächere Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Eisenvitriol sind ohne Einwirkung. Dagegen wird durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Stickoxydul und Wasser Diäthylamin regenerirt:

$$2\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\NO\end{matrix}\right\}N + 4H = 2\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N + N_2O + H_2O.$$

Durch Einleiten von trockner Salzsäure entsteht unter Entwicklung von Nitrosylchlorür, $NOCl$, salzsaures Diäthylamin:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\NO\end{matrix}\right\}N + 2HCl = NOCl + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl.$$

Eigenthümlich ist die Bildung des Nitrosodiäthylins unter Umständen, welche dieselbe nicht erwarten liessen. Werden nämlich salzsaures Aethylamin, resp. Triäthylamin mit salpetrigsaurem Kali erhitzt, so soll der Körper immer, wenn auch in geringen Mengen, entstehen. — In gleicher Weise tritt derselbe als Nebenproduct bei der Zersetzung von salzsaurem Aethylamin mit salpetrigsaurem Silber auf (vergl. S. 31).

Ueber die noch übrigen Reactionen des Diäthylamins ist wenig zu sagen. Cyansäure bildet durch Addition einen Diäthylharnstoff, welcher beim Erhitzen mit Kali ein Gemenge von Diäthylamin und Ammoniak liefert. Aus der Vereinigung des Diäthylamins mit Cyansäureäthern ent-

stehen trisubstituirte Harnstoffe von der allgemeinen Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\ R\\ H\end{matrix}\right\}N$$ (R das im Cyansäureäther enthaltene einatomige Radical).

Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Diäthylamin tritt 1 Molecül des ersteren mit 2 Mol. des letzteren zusammen; es entsteht das Diäthylaminsalz der Diäthylsulfocarbaminsäure, $CS\left\{\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\ SN\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$.

Die Salze des Diäthylamins sind nur wenig bekannt. Das bromwasserstoffsaure Diäthylamin, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}NBr$, krystallisirt in weissen Nadeln, das chlorwasserstoffsaure Diäthylamin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}NCl\right)_2.PtCl_4$, in orangegelben Octaedern (nach Andern monoklinisch). Ueber das pikrinsaure Salz s. oben S. 25.

Methyl-Aethylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N$, isomer mit Trimethyl-, Propyl- und Isopropylamin. Diese secundäre Base ist nur unvollkommen bekannt geworden. Eine merkwürdige, höchst interessante Bildungsweise derselben hat Hofmann [1]) bei der Einwirkung von Salzsäure und Zink auf Aethylsenföl beobachtet. Dasselbe wird zum Theil im Sinne folgender Gleichung umgewandelt:

$$\left.\begin{matrix}CS\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N + 6H = \left.\begin{matrix}CH_3\\ H\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N + H_2S.$$

Das salzsaure Methyl-Aethylamin-Platinchlorid krystallisirt in prachtvollen orangerothen Nadeln.

Durch Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung der Base ist das nicht näher beschriebene Methyläthylcyanamid, $\left.\begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\\ CN\end{matrix}\right\}N$, erhalten worden.

Triäthylamin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_6H_{15}N = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Eigenschaften des Triäthylamins. Das Triäthylamin ist ein farbloses, brennbares Oel von stark alkalischer Reaction, angenehm ammoniakalischem Geruch; es siedet bei 91° (nach Geuther bei 89°). Dasselbe ist leichter als Wasser, in welchem es sich schwer löst. Die

[1]) Berl. chem. Ges. 1, 177.

Abnahme der Löslichkeit mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes ist hier deutlich ersichtlich.

Darstellung des Triäthylamins.

Die Entstehung dieser tertiären Base aus Chlor-Brom-Jodäthyl, sowie aus dem salpetersauren Aethyläther durch Einwirkung von Ammoniak ist weiter oben schon erwähnt worden. — Dass Triäthylamin auch aus Aethyl- oder Diäthylamin mit jenen Aethylverbindungen entsteht, liegt auf der Hand. — In Bezug auf die Trennungsmethoden, welche zur Reindarstellung der Base angewendet werden können, verweisen wir auf das Seite 23 und 24 Gesagte; der von Hofmann angegebene Weg führt am Schnellsten und Sichersten zum Ziele.

Triäthylamin bildet sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Cyansäureäthyläther [1]). Die Reaction ist ein besonderer Fall der von Wurtz aufgefundenen Synthese der primären Basen; wie bei dieser die Gruppe CO des Cyansäureäthers durch 2 H ersetzt wird, so treten bei jener 2 C_2H_5 an diese Stelle, wie die folgende Gleichung erläutert:

$$\left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + 2\,Na\,OC_2H_5 = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + CO\,O_2Na_2.$$

So glatt verläuft jedoch niemals diese Reaction, da häufig unter Bedingungen, welche noch nicht festgestellt sind, der Cyansäureäther in den polymeren Cyanursäureäther übergeht, welcher mit Natriumäthylat ein substituirtes Guanidin, das Carbotriäthylamin, liefert (s. unter Guanidin). — Um Triäthylamin nach dieser Methode zu gewinnen, digerirt man eine Mischung des Cyansäureäthers und Natriumäthylats in gelinder Wärme, destillirt sodann und dampft das Destillat mit Salzsäure zur Trockne. Durch Erhitzen mit Kali wird aus dem Rückstand die Base frei gemacht.

Zur Darstellung von reinem Triäthylamin eignet sich am besten die weiter unten beschriebene Ammoniumbase, das Teträthylammoniumoxydhydrat, welches sich beim Erhitzen in Triäthylamin, Wasser und Aethylen spaltet [2]) nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_4\,NOH = (C_2H_5)_3\,N + H_2O + C_2H_4.$$

Von den Reactionen des Triäthylamins auf Salzlösungen sind folgende aufzuführen: Die in Kobalt-, Nickel-, Blei-, Chromoxyd-, Kupfer-, Quecksilberoxyd-, Zinnoxydul-, Magnesia-, Zink-, Cadmium-Lösungen entstandenen Niederschläge sind im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich; der in einer Silberlösung erzeugte braune Niederschlag ist nur schwer löslich. Thonerde und Zinnoxydhydrat lösen sich leicht in Triäthylamin. — Der in Goldchlorid entstehende gelbe Niederschlag färbt sich sehr

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1861, 515.

[2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 78, 253.

schnell schwarz, indem sich Goldoxydul und gleichzeitig Aldehyd bildet. Platinchlorür, sowie Platinchlorid, und Palladiumchlorür werden nicht gefällt.

Umwandlungen des Triäthylamins.

Ganz analog dem Trimethylamin (vergl. S. 17) vereinigt sich das Triäthylamin nicht mit Cyansäureäthern zu substituirten Harnstoffen. Dass beim Eindampfen einer gemischten Lösung von salzsaurem Triäthylamin und salpetrigsaurem Kali Nitrosodiäthylin entsteht, ist oben (S. 34) erwähnt.

Mit Aethylenbromid vereinigt sich die Base zu einem weiter unten (S. 45) beschriebenen Bromid, in welchem das einatomige Radical, (C_2H_4Br), angenommen werden kann.

Die Jodüre oder Bromüre einatomiger Radicale treten mit Triäthylamin zu Ammoniumverbindungen zusammen; so bildet Jodmethyl das Methyltriäthylammoniumjodür (s. S. 42). In gleicher Weise addirt sich Glycolchlorhydrin zu Triäthylamin und bildet Oxyäthyltriäthylammoniumchlorür (vergl. S. 48). Endlich vereinigt sich die Base mit Monochloressigäther zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche mit ihren Derivaten weiter unten (S. 48) beschrieben ist.

Salze des Triäthylamins.

Salzsaures Triäthylamin, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt in weissen, federartigen nicht zerfliesslichen Blättchen, welche sich unzersetzt verflüchtigen lassen. — Salzsaures Triäthylamin - Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}NCl\right)_2.PtCl_4$, bildet prachtvolle orangerothe rhombische Krystalle. — Das bromwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}NBr$, wird in langen, faserigen, weissen Krystallen erhalten. — Das schwefelsaure Triäthylamin krystallisirt nur undeutlich, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. — Das salpetersaure Triäthylamin, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}NONO_2$, ist schwierig zum Krystallisiren zu bringen; seine Krystalle sind mit denen des Salpeters isomorph. — Mit Chlorjod bildet Triäthylamin eine sehr leicht zersetzbare, in Nadeln krystallisirende Verbindung von nicht bekannter Zusammensetzung.

Tertiäre Basen, welche Methyl und Aethyl enthalten, sind bisher nicht bekannt geworden; man darf voraussetzen, dass zwei Körper dieser Art existiren: das Methyldiäthylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N$ und das Aethyldimethylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$. Die erstere Base wird sich voraussichtlich

durch Erhitzen des Methyltriäthylammoniumoxydhydrats, die letztere auf gleiche Weise aus dem Dimethyl-Diäthylammoniumoxydhydrat darstellen lassen.

Teträthylammoniumverbindungen.

Teträthylammoniumoxydhydrat, $(C_2H_5)_4NOH$, entsteht auf ganz analoge Weise, wie die Methylverbindung (vergl. S. 18).

Diese Ammoniumbase lässt sich nur durch Verdunsten ihrer wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure gewinnen. Sie bildet lange, haarfeine Nadeln, welche ausserordentlich begierig Wasser und Kohlensäure anziehen. Sie konnten niemals in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden. Die Zusammensetzung ist dennoch unzweifelhaft festgestellt durch die Entstehungsweise und die Salze der Base.

Zur Darstellung[1]) versetzt man eine gelinde erwärmte Lösung von Teträthylammoniumjodür, welches durch directe Vereinigung von Jodäthyl mit Triäthylamin erhalten wird, mit Silberoxyd, welches, frisch gefällt, in kleinen Portionen so lange eingetragen wird, bis sich die Farbe nicht mehr ändert. Die stark alkalische, von dem Jodsilber abfiltrirte Lösung enthält die Base, welche nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$2(C_2H_5)_4NJ + Ag_2O + H_2O = 2(C_2H_5)_4NOH + 2AgJ.$$

Reactionen des Teträthylammoniumoxydhydrats. Die wässrige Lösung derselben kann zum Kochen erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt; wird sie jedoch stark eingedampft, so zerfällt der Rückstand glatt in Triäthylamin, Wasser und Aethylen nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_4NOH = (C_2H_5)_3N + H_2O + C_2H_4.$$

Der abweichende Verlauf dieser Reaction in Vergleich mit dem Zerfallen des Tetramethylammoniumoxydhydrats ist schon bei diesem (S. 19) hervorgehoben worden.

Die in Wasser gelöste Base zeigt in ihrem sonstigen allgemeinen Verhalten die vollständigste Analogie mit der Kalilauge; wie diese, zersetzt sie die Aether, verseift die Fette, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt in gleicher Weise Metallsalzlösungen. Was das letztere betrifft, so ist zu erwähnen, dass Chromoxydhydrat im Ueberschuss der Base nicht löslich ist.

Der Versuch, durch Erwärmen einer gemischten Lösung von schwefelsaurem Teträthylammonium und cyansaurem Kali das cyansaure Salz der Base zu gewinnen, hat zu dem Resultat geführt, dass kohlensaures Teträthylammonium entsteht.

Salze. Mit den Säuren bildet die Base Salze unter Ausscheidung von Wasser. Das salzsaure, sowie das bromwasserstoffsaure Teträthylammoniumoxydhydrat bilden höchst zerfliessliche Krystalle, welche nicht näher beschrieben sind. Durch Zusatz von Bromwasser zu

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **78**, 253.

einer Lösung des Bromürs erhält man das Tribromid, $(C_2H_5)_4NBr.Br_2$, welches in gelbrothen Nadeln krystallisirt (Schmelzpunkt 78°). Das Pentabromid konnte wegen seiner Unbeständigkeit noch nicht dargestellt werden. (S. Marquart, Berl. Ber. 3, 284.) Das Teträthylammoniumchlorür-Platinchlorid, $[(C_2H_5)_4NCl]_2.PtCl_4$, wird beim Vermischen der Lösungen von Chlorür und Platinchlorid als orangegelber Niederschlag erhalten, welcher in Aether unlöslich, in Alkohol kaum löslich ist; aus vielem Wasser krystallisirt die Verbindung in Octaedern. — Teträthylammoniumchlorür-Goldchlorid, $(C_2H_5)_4NCl.AuCl_3$, entsteht beim Vermischen beider Chloride als citronengelbes, wenig krystallinisches Pulver, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. — Teträthylammoniumchlorür-Quecksilberchlorid, $[(C_2H_5)_4NCl]_2.5(HgCl_2)$, erhält man durch Vermischen der neutralen Lösungen von beiden Chloriden in weissen Blättchen, welche in heissem Wasser, sowie heisser Salzsäure leicht löslich sind und aus letzterer in fettglänzenden Platten krystallisiren. — Die normale Doppelverbindung, $[(C_2H_5)_4NCl]_2.HgCl_2$, ist aus einem weiter unten beschriebenen Jodquecksilberdoppelsalz (s. S. 41) in weissen, glänzenden, rechtwinkligen Prismen gewonnen worden.

Teträthylammoniumjodür, $(C_2H_5)_4NJ$, wird am schnellsten und reinsten durch kurzes Erhitzen äquivalenter Mengen von Triäthylamin und Jodäthyl bei 100° (im geschlossenen Rohre) gewonnen. Ueberlässt man das Gemisch sich selbst, so ist die Vereinigung erst nach einigen Tagen vollendet. Dass das Jodür sich beim Erhitzen von Ammoniak mit überschüssigem Jodäthyl in nicht geringer Menge bildet und wegen seiner geringen Löslichkeit von den übrigen Jodüren getrennt werden kann, ist oben (S. 23) erwähnt. — Ferner entsteht das Jodür aus der Ammoniumbase durch Erwärmen mit Jodäthyl, sowie mit alkoholischer Jodkaliumlösung. — Das Salz erhält man aus der wässrigen Lösung in grossen durchsichtigen Krystallen. In Alkohol löst es sich, nicht in Aether. Das Jodür wird auch in der Hitze von Kalilauge nicht angegriffen; da es in dieser schwerer, als in Wasser, löslich ist, scheidet es sich auf Zusatz derselben krystallinisch aus.

Beim Erhitzen zerfällt das Jodür geradeauf in Triäthylamin und Jodäthyl, welche Körper sich, wenn man destillirt, in der Vorlage vereinigen. — Eigenthümlich ist das Verhalten dieses Salzes zu Natriumäthylat, wenn man beide im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt. Die Reaction nimmt folgenden Verlauf:

$$(C_2H_5)_4NJ + NaOC_2H_5 = NaJ + C_2H_4 + C_2H_6O + (C_2H_5)_3N.$$

Man hätte die Bildung von Aethyläther erwarten sollen; statt desselben ist Aethylen und Alkohol entstanden.

Polyjodide, resp. Polychloride des Teträthylammoniums[1]).

[1]) Vergl. Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 86, 292, und 91, 33. — Tilden, Jahresber. d. Chem. 1866, 416.

Teträthylammoniumtrijodid, $(C_2H_5)_4NJ.J_2$, bildet sich bei Einwirkung der Luft auf eine Lösung von Teträthylammoniumjodür sehr allmählig in grossen, bläulich schwarzen Krystallen; es wird schneller erhalten durch Erhitzen des Reactionsproductes von Jodäthyl und Ammoniak mit Jod; im letzteren Falle krystallisirt es in kleinen Nadeln. Das Trijodid ist auch durch Behandeln des Tribromids mit Jodkalium dargestellt worden. Am besten krystallisirt dasselbe aus seinen Lösungen in Jodkalium oder Jodammonium. Die Krystalle gehören dem quadratischen Systeme an und sind durch auffallenden Dichroismus ausgezeichnet, indem sie im reflektirten Licht lasurblau, im durchfallenden röthlichbraun sind. Sie sind in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich. Mit Kalilauge gekocht, zerfällt die Verbindung unter Bildung von Jodkalium, jodsaurem Kali, Jodoform und wahrscheinlich Triäthylamin. — Wird eine Lösung des Trijodids mit salpetersaurem Silber versetzt, so wird alles Jod ausgefällt. —

Das Pentajodid, $(C_2H_5)_4NJ.J_4$, ist bisher noch nicht rein dargestellt worden; wahrscheinlich ist es in dem braunen Oel enthalten, welches sich auf Wasserzusatz aus der Mutterlauge des Trijodids abscheidet.

Teträthylammoniumjodür-Dichlorid, $(C_2H_5)_4NJ.Cl_2$, entsteht durch Vermischen einer angesäuerten Lösung von Teträthylammoniumchlorür mit Einfachchlorjod als gelber, bald krystallinisch werdender Niederschlag, welcher zuweilen farrenkrautähnliche Formen zeigt.

Das Teträthylammoniumjodür bildet mit Quecksilberjodid mehrere Doppelverbindungen. Die eine von der Zusammensetzung, $(C_2H_5)_4NJ.HgJ_2$, ist durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Trijodids mit Quecksilber in hellgelben glänzenden Schuppen, welche in Wasser kaum löslich sind, erhalten worden. — Eine andere, $[(C_2H_5)_4NJ]_2.5(HgJ_2)$, entsteht beim Kochen einer wässrigen Lösung des Jodürs mit Quecksilberjodid als gelbes schweres Oel, welches zu einer spröden Krystallmasse erstarrt.

Endlich ist noch eine eigenthümliche Verbindung aufzuführen, welcher die empirische Formel $C_{16}H_{39}N_2J_9Hg_4$ beigelegt wird. Sie kann als Verbindung von Quecksilberjodid mit Teträthylammoniumjodür und Quecksilberteträthylammoniumjodür aufgefasst werden. Dieselbe entsteht durch mehrtägiges Erhitzen von weissem Präcipitat, $\left.\begin{matrix}H_2\\Hg\end{matrix}\right\}NCl$, mit wenig Wasser und Jodäthyl auf 100°. Sie scheidet sich in gelben Krystallen, welche durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden, ab, während in Lösung Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylamin- Doppelsalze bleiben. Die dem regulären System angehörenden Krystalle lösen sich weder in Wasser noch in Alkohol und Aether; sie schmelzen bei 150°. Sonnenlicht wirkt unter Abscheidung von Quecksilber zersetzend ein. — Durch Erwärmen mit Silberoxyd wird in Lösung neben Teträthylammoniumoxydhydrat eine Quecksilberverbindung erhalten, welche sich beim Eindampfen in schwar-

zen Schuppen ausscheidet. Wird die Lösung vor dem Eindunsten mit Salzsäure neutralisirt, so gewinnt man aus der von dem Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit das oben (S. 39) beschriebene Teträthylammoniumchlorür-Quecksilberchlorid.

Wismuthdoppelsalze. Das Teträthylammoniumtrijodid hat zur Darstellung mehrerer Wismuthverbindungen als Ausgangspunkt gedient. Die alkoholische Lösung des Trijodids (s. oben) wird in der Wärme mit einer Lösung von Wismuthoxydhydrat in starker Salzsäure, resp. Brom- oder Jodwasserstoffsäure versetzt. Die dargestellten Doppelsalze besitzen folgende Zusammensetzung: $3\,[(C_2H_5)_4NCl]\,.\,2\,BiCl_3$, $3\,[(C_2H_5)_4NBr]\,.\,2\,BiBr_3$ und $3\,[(C_2H_5)_4NJ]\,.\,2\,BiJ_3$; sie sind vollständig isomorph und bilden sechsseitige Tafeln. Das Chlorid ist farblos, das Bromid gelb, das Jodid roth.

Die übrigen Salze der Ammoniumbase sind entweder durch Sättigen einer Lösung derselben mit den resp. Säuren oder durch Zersetzung des Jodürs mit den Silbersalzen der Säuren dargestellt worden.

Die Verbindungen der Base mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kohlensäure krystallisiren, sind jedoch nicht näher beschrieben.

Das arsensaure Teträthylammoniumoxydhydrat, $(C_2H_5)_4NAsO_3$, wird durch Sättigen der Base mit wässriger Arsensäure nach dem Verdunsten über Schwefelsäure als undurchsichtige weisse krystallinische Masse erhalten, welche bei 45° schmilzt und über 100° unter Bildung von Aldehyd zersetzt wird.

Antimonsaures Teträthylammoniumoxydhydrat wird auf ähnliche Weise als äusserst zerfliessliche Masse gewonnen, welche beim Erhitzen auf 200° bis 250° Weingeist oder Aldehyd entwickelt. Der Zusammensetzung nach ist die Verbindung das metantimonsaure Salz: $[(C_2H_5)_4N]_4\,.\,Sb_2O_7$.

Das zinnsaure Salz ist auf gleiche Weise in farblosen, stark das Licht brechenden Quadratoktaedern dargestellt worden; die Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit ermittelt.

Molybdänsaures Teträthylammoniumoxydhydrat, $[(C_2H_5)_4N]_2Mo_2O_7$, durch Erwärmen einer wässrigen Lösung der Base mit überschüssiger frisch gefällter Molybdänsäure und Eindunsten des Filtrats über Schwefelsäure dargestellt, bildet eine weisse zerfliessliche Krystallmasse. Ebenso ist das wolframsaure Salz, $[(C_2H_5)_4N]_2WoO_7$, erhalten worden, welches, wie das molybdänsaure, in Wasser leicht löslich ist.

Sowohl die neutrale, als die saure Verbindung der Base mit Chromsäure ist bekannt; erstere, $[(C_2H_5)_4N]_2CrO_4$, wird durch Zersetzung von

chromsaurem Silberoxyd mit Teträthylammoniumjodür, als nicht krystallisirbarer Syrup, letztere, $[(C_2H_5)_4N]_2Cr_2O_7$, durch Sättigen der wässrigen Base mit überschüssiger Chromsäure in dunkeln Krystallen erhalten.

Ammoniumbasen, welche Methyl und Aethyl enthalten.

Aethyltrimethylammoniumverbindungen [1]). Trimethylamin verbindet sich direct mit Jodäthyl zu Aethyltrimethylammoniumjodür, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NJ$, welches mit Silberoxyd die Base $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NOH$ liefert. Beide Körper sind nicht näher beschrieben. Aus dem Jodür ist das Tri- und Pentajodid dargestellt worden.

Aethyltrimethylammoniumtrijodid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NJ.J_2$, wird durch Erwärmen der richtigen Mengen Jod mit einer alkoholischen Lösung des Jodürs in blauvioletten, zerfliesslichen, rhombischen Prismen erhalten, welche bei 64^0 ohne Zersetzung schmelzen. Mit Wasser behandelt zerfallen dieselben sofort in Jodür und Pentajodid, während sie sich in Alkohol leicht lösen.

Aethyltrimethylammoniumpentajodid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NJ.J_4$, ist aus dem Jodür oder Trijodid durch Erwärmen mit überschüssigem Jod in alkoholischer Lösung bereitet worden; es krystallisirt in grünen, metallischen, dem quadratischen System angehörenden Blättchen, welche bei 68^0 schmelzen. Die Krystalle beider Jodide sind dichromatisch; die oben angegebenen Farben sind ihre Oberflächenfarben; im durchfallenden Licht erscheinen sie gelblichbraun, resp. gelblich.

Methyltriäthylammoniumverbindungen [2]).

Durch Vereinigung von Jodmethyl mit Triäthylamin (am besten durch kurzes Erwärmen) wird das Methyltriäthylammoniumjodür erhalten, aus welchem durch Behandlung seiner wässrigen Lösung mit Silberoxyd das Methyltriäthylammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NOH$, bereitet wird. Das im Vacuum eingedunstete Filtrat hinterlässt die Base als eine weisse, höchst zerfliessliche Krystallmasse, welche intensiv bitter schmeckt und ätzend wirkt.

[1]) R. Müller, Ann. Chem. Pharm. **108**, 1.
[2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **78**, 253.

Das chlorwasserstoffsaure Salz der Base krystallisirt schwierig, da es sehr zerfliesslich ist; mit Platinchlorid bildet es die Verbindung $\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2.PtCl_4$, welche in schönen Krystallen erhalten wird.

Das Jodür, $\left.\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NJ$, ist eine weisse Krystallmasse, höchst bitter schmeckend, in Wasser sehr leicht löslich. Aus seiner concentrirten Lösung wird es durch Kali als Oel abgeschieden, welches allmählig erstarrt. Das Methyltriäthylammoniumtrijodid, $\left.\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NJ.J_2$, wird durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Jodürs mit der gerade genügenden Menge Jod in quadratischen Blättchen erhalten, welche bei 62° schmelzen und, wie die übrigen Polyjodide, Dichroismus zeigen. Im durchfallenden Licht erscheinen sie dunkelrothgelb, im auffallenden blauviolett. — Das Pentajodid lässt sich auf die gewöhnliche Weise nicht darstellen.

Die Salze der Base mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure krystallisiren, sind aber alle zerfliesslich.

Dimethyl-Diäthylammoniumjodür[1]), $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}NJ$, ist durch Erhitzen von mit Dimethylamin gesättigtem Jodäthyl auf 100° in weissen tafelförmigen Krystallen gewonnen worden, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, welche ohne Zweifel die Base $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}NOH$ enthält. Durch Sättigen derselben mit Salzsäure und Versetzen mit Platinchlorid ist das Doppelsalz $\left(\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}NCl\right)_2.PtCl_4$ in tafelförmigen gelben Krystallen erhalten worden.

Jodmethyltriäthylammoniumverbindungen.

Methylenjodid und Triäthylamin[2]) vereinigen sich zu gleichen Molecülen zu Jodmethyltriäthylammoniumjodür, $\left.\begin{matrix}CH_2J\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NJ$, welches in schönen quadratischen Tafeln krystallisirt. Wird seine Lösung mit Silberoxyd digerirt, so soll nur das extraradicale Jod als Jodsilber ausgeschieden werden. Das aus dem Jodür mittelst Chlorsilbers erhaltene Chlorür vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem in schönen Oktaedern krystallisirenden Doppelsalze von der Zusammensetzung $\left(\left.\begin{matrix}CH_2J\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2.PtCl_4$.

1) Petersen, Ann. Chem. Pharm. 102, 317.
2) J. Lermontoff, Berl. chem. Ges. 7, 1253.

Bromäthylammoniumverbindungen.

Die hier zu beschreibenden Körper entstehen durch directe Vereinigung tertiärer Basen, und zwar des Trimethyl- und Triäthylamins, mit Aethylenbromid. Während dieses auf primäre und secundäre Aminbasen in der Weise einwirkt, dass sich wesentlich die Bromide von Diaminen bilden, welche das Radical $(C_2H_4)''$ ein oder mehrere Male neben einwerthigen Radicalen enthalten, liefern die tertiären Basen Tetrammoniumbromüre, in welchen die Gruppe $(C_2H_4Br)'$ angenommen werden muss. Das Aethylenbromid verhält sich also in diesem Falle ganz wie das Bromür des einwerthigen einfachgebromten Aethyls $= (C_2H_4Br)Br$. — Das Aethylenchlorid kann nicht immer mit gleichem Erfolg angewendet werden; Einwirkung findet ebenfalls statt, jedoch werden häufig andere noch nicht näher untersuchte Körper erhalten.

Bromäthyltrimethylammoniumverbindungen [1]).

Das Bromür, $\left.\begin{matrix}C_2H_4Br\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NBr$, wird am zweckmässigsten durch kurzes Erwärmen von Trimethylamin mit überschüssigem Aethylenbromid im geschlossenen Rohre bei 40° bis 50° dargestellt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirken beide Körper auf einander ein [2]); die Entstehung des Bromürs erfolgt nach der Gleichung:

$$(CH_3)_3N + C_2H_4Br_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4Br\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NBr.$$

Aus dem Rohrinhalt wird durch Erwärmen der Ueberschuss des Aethylenbromids verjagt, dann zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen, welcher Nebenproducte entfernt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man das reine Bromür in weissen Nadeln, welche sich in Wasser leicht, in Aether nicht lösen. Kali und Natron sind ohne Einwirkung auf diese Verbindung, während Ammoniak, sowie primäre (und auch tertiäre) Amine, Bromwasserstoff entziehen und die Entstehung von Vinyltrimethylammoniumbromür veranlassen. Diese Reaction entspricht dem Verhalten von alkoholischem Kali zu Aethylenbromid, welches in Bromvinyl, C_2H_3Br, übergeht. Durch Behandlung der wässrigen Lösung des Bromürs mit Silberoxyd werden beide Bromatome ausgeschieden; das eine wird durch Hydroxyl ersetzt, das andere wird mit Wasserstoff eliminirt, so dass die Base, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NOH$,

1) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1858, 333.

2) Die Reaction ist nie vollständig glatt, da sich kleine Mengen von Vinyltrimethylammoniumbromür, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NBr$, unter Austritt von Bromwasserstoff bilden.

das Vinyltrimethylammoniumoxydhydrat, entsteht nach der Gleichung: $\left.\begin{matrix}C_2H_4Br\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NBr + Ag_2O = 2AgBr + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NOH$.
(Ueber die Vinylverbindungen siehe weiter unten.)

Salpetersaures Silber entzieht dem Bromür nur das eine Bromatom; durch einfache Umsetzung entsteht salpetersaures Bromäthylammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}C_2H_4Br\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NONO_2$.

Wird das überschüssige Silber aus der entstandenen Lösung mit Salzsäure entfernt und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt, so erhält man das Bromäthyltrimethylammoniumchlorür-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4Br\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, in oktaedrischen Krystallen, welche sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen. Das Goldchloriddoppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_2H_4Br\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NCl . AuCl_3$, auf entsprechende Weise dargestellt, bildet goldgelbe Nadeln.

Das Jodäthyltrimethylammoniumjodid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NJ$, ist aus dem chlorwasserstoffsauren Cholin durch Jodwasserstoff erhalten worden (s. dies Lehrbuch III, 2. 492).

Die Bromäthyltriäthylammoniumverbindungen [1]) werden genau auf dieselbe Weise, wie die obigen, gewonnen; als Ausgangspunkt dient das Bromäthyltriäthylammoniumbromür, $\left.\begin{matrix}C_2H_4Br\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NBr$, durch Vereinigung von Bromäthylen und Triäthylamin entstehend. Die Eigenschaften dieses Salzes, das Verhalten zu Silberoxyd, salpetersaurem Silber, entsprechen auf das Genaueste dem bei Bromäthyltrimethylammoniumbromür Mitgetheilten; ebenso ist das Aussehen des Platinchlorid- und Goldchlorid-Doppelsalzes kaum zu unterscheiden von dem der analogen oben beschriebenen Verbindungen.

Oxäthyl-Trimethyl- resp. Triäthylammoniumverbindungen und Derivate.

Glycolchlorhydrin, $C_2H_4(OH)Cl$, welches als Chlorür von Oxäthyl betrachtet werden kann, vereinigt sich mit den tertiären Basen, dem Trimethyl- und Triäthylamin zu Chlorüren, in welchen die Atomgruppe $C_2H_4 . OH$ angenommen werden muss. Die aus Trimethylamin erhaltene Verbindung hat ein besonders hohes Interesse, weil sie identisch ist mit dem chlorwasserstoffsauren Salz des Cholins oder des sogen. Neurins. Diese Base, $\left.\begin{matrix}C_2H_4OH\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NOH$ und ihre Verbindungen sind schon in diesem Lehrbuche Bd. 3, 2. Abthlg. S. 490 ff. abgehandelt worden. Hier ist

[1]) Hofmann, Compt. rend. 49, 880.

nachträglich die Beobachtung Liebreich's[1]) anzuführen, dass durch Behandlung von reinem Protagon mit Barytwasser nicht die Oxäthyl-, sondern die Vinylverbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NOH$ entsteht; für diese schlägt er den Namen Neurin vor. Wird dagegen ein alkoholischer oder ätherischer Gehirnextract, welcher Zersetzungsproducte des Protagons enthält, in gleicher Weise behandelt, so erhält man die Oxäthylbase, für welche nach Liebreich die Bezeichnung „Bilineurin" geeignet ist.

Oxyneurin[2]) oder Betain. In dem Harn kommt in geringer Menge eine Base vor, welche wegen ihrer dem Bilineurin nahestehenden Zusammensetzung die Vermuthung nahe legte, sie sei ein Oxydationsproduct dieser Base. In der That wurde die Chlorverbindung derselben von Liebreich durch gemässigte Oxydation des Bilineurins gewonnen. Dasselbe Chlorür wurde sodann durch Vereinigung von Trimethylamin mit Monochloressigsäure dargestellt, so dass man berechtigt ist, demselben folgende Constitutionsformel beizulegen: $\left.\begin{matrix}(CH_2COOH)'\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NCl$. Die freie Base, das Oxyneurin, besitzt nicht, wie man erwarten sollte, die Zusammensetzung $C_5H_{13}O_3N = \left.\begin{matrix}(CH_2COOH)\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NOH$, sondern ist um die Elemente eines Molecüls Wasser ärmer: $C_5H_{11}O_2N$. — Von grossem Interesse ist es, dass eine Base von gleicher Zusammensetzung, welche Betain genannt worden ist, sich in den Rüben anhäuft, und zwar am reichsten in den nicht völlig reifen aufgefunden wird. Wie sich durch eine vergleichende Untersuchung ergab, sind beide Basen, das Oxyneurin und das Betain, identisch. —

Die Base wird aus Alkohol mit einem Molecül Wasser in grossen glänzenden Krystallen erhalten, welche höchst zerfliesslich sind. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr bedeutend. Eine bei 25° gesättigte Lösung enthielt 61,8 p. C. wasserfreie Base. Die Lösung reagirt nicht alkalisch, dennoch ist der Körper eine Base, da er mit Säuren gut charakterisirte Salze liefert. Die Lösung schmeckt süss und kühlend; sie wirkt selbst in grösseren Dosen nicht giftig.

Die Krystalle verlieren bei 100°, sowie über Schwefelsäure alles Wasser; stärker erhitzt bläht sich die Masse auf unter Entwickelung des Geruchs nach Trimethylamin und nach verbranntem Zucker.

Um das letztere zu gewinnen, hat Scheibler folgenden Weg eingeschlagen: Frisch gepresster Rübensaft wird nach starkem Ansäuern mit Salzsäure mit einer geringen Menge einer Lösung von phosphorwolframsaurem Natron versetzt, welches einen wesentlich aus coagulirtem Eiweis, Farbstoffen etc. bestehenden Niederschlag erzeugt. Derselbe wird schnell abfiltrirt, die Lösung sodann mit demselben Fällungsmittel ver-

[1]) Berl. chem. Ges. 2, 12.

[2]) Liebreich, Berl. chem. Ges. 2, 167, sowie 3, 161; und Scheibler, Daselbst 2, 292 und 3, 155.

setzt. Nach achttägigem Stehen hat sich eine krystallinische Ausscheidung an den Gefässwänden abgesetzt, welche, von der Lösung getrennt, mit Kalkmilch behandelt wird. Es bildet sich unlöslicher phosphorwolframsaurer Kalk, während das Betain in Lösung ist. Der überschüssige Kalk wird mit Kohlensäure entfernt, die kalkfreie Lösung liefert beim Eindampfen das unreine Betain, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol und mittelst Thierkohle gereinigt wird. — Bei Anwendung von Melasse wird dieselbe mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und nach dem Ansäuern zunächst mit sehr wenig phosphorwolframsaurem Natron gefällt, sonst wird ganz ebenso verfahren.

Liebreich hat eine andere Methode zur Darstellung des Betains angegeben: Mit Wasser verdünnte Melasse wird 12 Stunden lang mit Aetzbaryt gekocht, dann der Baryt mit Kohlensäure entfernt und das Filtrat eingedampft. Der alkoholische Auszug des syrupartigen Rückstandes wird mit einer Chlorzinklösung in Alkohol gefällt. Nachdem der entstandene Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt ist, wird aus demselben mit Barytwasser Zinkoxyd entfernt, das gleichzeitig entstandene Chlorbarium genau mit Schwefelsäure zersetzt, um aus dem Filtrat das salzsaure Betain zu gewinnen.

Reactionen des Betains. Die Base ist gegen Oxydations- sowie Reductionsmittel höchst beständig; sie wird weder von Chromsäure, noch rauchender Jodwasserstoffsäure angegriffen. Durch Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge wird dieselbe unter Entwickelung von Trimethylamin zersetzt. In dem Rückstande findet sich neben kohlensaurem Kali eine nicht flüchtige Base von der Formel $C_8H_{17}NO_5$, deren Zusammensetzung durch das Doppelsalz $C_8H_{17}NO_5, HCl . AuCl_3$, festgestellt wurde. Die Entstehung der Base könnte durch folgende Formel interpretirt werden:

$$3\underbrace{C_5H_{11}NO_2}_{\text{Betain.}} + H_2O = \underbrace{C_8H_{17}NO_5}_{\text{neue Base.}} + 2(CH_3)_3N + CO_2.$$

Jedoch verläuft die Reaction nicht so glatt, da noch ein anderer Körper von basischer Natur sich zu bilden scheint.

Wie das Auftreten des Oxyneurins im thierischen Körper unzweifelhaft auf den Zerfall des Protagons zurückzuführen ist, so existirt wahrscheinlich auch im pflanzlichen Organismus ein leicht zersetzbarer Stoff, aus dem sich neben Oxalsäure und anderen Säuren das Betain abspaltet.

Salze des Betains. Salzsaures Betain, $C_5H_{11}NO_2 . HCl$, krystallisirt in grossen farblosen, monoklinen Tafeln, welche ziemlich luftbeständig sind und kein Krystallwasser enthalten. — Salzsaures Betain-Platinchlorid, $(C_5H_{11}NO_2HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$, wird beim Fällen des salzsauren Betains mit alkoholischem Platinchlorid in nadelförmigen, verfilzten Krystallen erhalten; aus Wasser gewinnt man es in grossen Krystallen, welche zu einem gelben Pulver verwittern. — Salzsaures Betain-Goldchlorid, $C_5H_{11}NO_2HCl . AuCl_3$, bildet schöne

dünne Nadeln oder Plättchen, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. — Auch mit Quecksilber-Cadmium-Zinkchlorid bildet das salzsaure Betain gut krystallisirende Doppelsalze. Mit Chlorzink vereinigt sich auch die freie Base zu einer Doppelverbindung von der Formel: $(C_5H_{11}NO_2)_2 . ZnCl_2$; dieselbe wird in mikroskopischen Krystallen erhalten. Aus ihrer Zusammensetzung wurde zuerst die Formel der freien Base abgeleitet.

Das schwefelsaure Betain bildet luftbeständige, grosse Krystalle, das salpetersaure Salz zerfliessliche Nadeln. Das neutrale phosphorsaure, sowie das neutrale und das saure oxalsaure Salz krystallisiren gut, während die Salze der Weinsäure, Aepfel- und Citronensäure syrupartige Massen sind.

Oxäthyltriäthylammoniumverbindungen.

Das Oxäthyltriäthylammoniumchlorür entsteht durch directe Vereinigung von Triäthylamin mit Glycolchlorhydrin [1]). Man erhitzt beide Körper mehrere Stunden lang auf 100° und erhält so eine weisse Salzmasse, welche in Wasser, sowie Alkohol, leicht löslich aus diesen in farblosen gestreiften Prismen erhalten wird. Die Zusammensetzung des Salzes ist: $\left.\begin{matrix} C_2H_4OH \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NCl$.

Die freie Base ist aus dem Chlorür nicht dargestellt worden. Dagegen sind einige Doppelsalze desselben beschrieben. Oxäthyltriäthylammoniumchlorür-Platinchlorid, $\left[\left.\begin{matrix} C_2H_4OH \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NCl\right]_2 . PtCl_4$, krystallisirt gut; das Goldchloriddoppelsalz, $\left.\begin{matrix} C_2H_4OH \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NCl . AuCl_3$, wird aus heissem Wasser in glänzenden goldgelben Blättchen erhalten.

Triäthyloxacetyläthylammoniumchlorür, $C_{10}H_{22}NO_2Cl$, wird durch Erhitzen von Triäthylamin mit Monochloressigäther [2]) auf 100° dargestellt. Bei Anwendung von Monochloressigsäure würde das Homologe des salzsauren Betains entstehen. Man versetzt das klebrige Product mit Platinchlorid; salzsaures Triäthylamin-Platinchlorid bleibt in Lösung, während die Doppelverbindung $(C_{10}H_{22}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$ in schönen Rhomben auskrystallisirt. Durch Zersetzen derselben mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrats im Vacuo erhält man das Chlorür rein in zerfliesslichen Nadeln, welche auch in Alkohol leicht löslich sind. Mit Goldchlorid bildet dasselbe ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz $(C_{10}H_{22}NO_2Cl) . AuCl_3$.

Wird das Chlorür mit Silberoxyd behandelt, so erhält man nicht das entsprechende Oxydhydrat, sondern ausser Chlorsilber entsteht Al-

[1]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 7, 88.
[2]) Hofmann, Zeitschr. f. Chem. Suppl. 1862, 166.

kohol; im Filtrat befindet sich eine krystallinische, sehr zerfliessliche Base, welche zwar neutral reagirt, aber gut charakterisirte Salze bildet. Dieselbe ist nicht analysirt worden, besitzt aber ohne Zweifel die Zusammensetzung $C_8 H_{17} NO_2$ und ist dem Betain homolog, indem sie an Stelle der 3 Methylgruppen 3 Aethyle enthält.

Das Chlorür dieser Base, welches wahrscheinlich durch Vereinigung von Triäthylamin mit Monochloressigsäure zu erhalten wäre, ist nicht dargestellt, jedoch sind seine Verbindungen mit Platinchlorid und Goldchlorid bekannt. Die erstere, $(C_8 H_{18} NO_2 Cl)_2 . Pt Cl_4$, krystallisirt in Rhomboëdern; die andere besitzt die Zusammensetzung:

$$C_8 H_{18} NO_2 Cl . Au Cl_3$$

und ist in heissem Wasser löslich.

Das salpetersaure Salz, $(C_8 H_{18} NO_2) O NO_2$, ist in Wasser und Alkohol löslich; aus seiner weingeistigen Lösung wird es durch Aether in Nadeln gefällt. — Endlich ist ein aus absolutem Alkohol krystallisirendes Jodür beschrieben von der Zusammensetzung $C_8 H_{18} NO_2 J + C_8 H_{17} NO_2$.

Aethylenoxydbasen.

Die unter dieser Bezeichnung zusammengefassten Basen entstehen durch Vereinigung von Ammoniak mit Aethylenoxyd [1]). Ihrer Zusammensetzung nach können sie als Derivate des Ammoniaks betrachtet werden, in dem 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch Oxäthyl, $C_2 H_4 O H$, vertreten sind. Auch das Chlorür der entsprechenden Ammoniumbase, $(C_2 H_4 OH)_4 N Cl$, ist dargestellt worden.

Die drei Aminbasen bilden sich gleichzeitig, wenn man wässriges Ammoniak auf Aethylenoxyd einwirken lässt. Da die Vereinigung beider Körper unter lebhafter Wärmeentwickelung vor sich geht, muss man die Reaction durch allmäligen Zusatz von Aethylenoxyd mässigen. Man überlässt am besten das Gemisch in einer starken zugeschmolzenen Röhre sich selbst. Beim Verdampfen der erhaltenen ammoniakalischen Flüssigkeit bleibt ein alkalischer Syrup zurück, welcher mit Salzsäure gesättigt, dann zur Trockene verdampft und mit absolutem Alkohol behandelt wird. Salzsaures Trioxäthylamin, welches aus Wasser in grossen Rhomboëdern krystallisirt, ist in Alkohol unlöslich; die darin löslichen salzsauren Salze der beiden anderen Basen lassen sich dadurch trennen, dass salzsaures Monoxäthylamin auskrystallisirt, während das andere Salz in Lösung bleibt. Zweckmässiger ist die Scheidung der beiden Platinchlorid-Doppelsalze. Beim Zusatz von concentrirtem Platinchlorid zu der alkoholischen Lösung scheidet sich das schwerer lösliche salzsaure Dioxäthylamin-Platinchlorid, $\left[\left.\begin{matrix}(C_2 H_4 O H)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N Cl\right]_2 . Pt Cl_4$, in orangerothen rhombischen Prismen aus;

1) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. **114**, 51 und **121**, 226.

der noch in Lösung befindliche Theil dieses Salzes wird durch allmäligen Zusatz von Aether ausgefällt. Wenn die sich ausscheidenden Krystalle die Form goldgelber Blättchen zeigen, so wird abfiltrirt, da dieselben das leichter lösliche salzsaure Monoxäthylamin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4OH\\H_3\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, sind. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff kann man die Chlorüre, aus diesen die Basen gewinnen (siehe unten).

Durch mehrstündiges Erhitzen von Glycolchlorhydrin, $C_2H_4OH . Cl$, mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 100^0 erhält man die chlorwasserstoffsauren Salze des Mono- und Dioxäthylamins, welche auf obige Weise zu trennen sind.

Die drei Basen werden aus den Chlorüren durch Digeriren mit Silberoxyd gewonnen; sie sind syrupartige Flüssigkeiten, deren Eigenschaften nicht näher untersucht worden sind. Die bisher dargestellten Salze sind schon oben beschrieben.

Das Monoxäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_4OH\\H_2\end{matrix}\right\} N$, ist besonders deshalb von Interesse, da es mit Aldehydammoniak isomer [1]) ist. Dem ersteren kommt ohne Zweifel, wie sich nach der Entstehung aus Glycolchlorhydrin ergiebt, die rationelle Formel: $\left\{\begin{matrix}CH_2 . OH\\CH_2 . NH_2\end{matrix}\right.$ zu.

Das Trioxäthylamin vereinigt sich langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen, mit 1, 2, 3 oder 4 Molecülen Aethylenoxyd zu Polyäthylenoxydbasen, welche mit dem Eintritt der sauerstoffhaltigen Gruppen mehr und mehr ihre basischen Eigenschaften verlieren. Eine vollständige Trennung dieser Körper, sowie ihrer (nicht krystallisirenden) Salze, ist nicht gelungen.

Durch Erwärmen des Trioxäthylamins mit Glycolchlorhydrin bildet sich durch directe Addition das Tetra-oxäthylammoniumchlorür, $(C_2H_4OH)_4NCl$, welches mit Platinchlorid ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in goldgelben Blättchen krystallisirendes Salz:

$$[(C_2H_4OH)_4NCl]_2 . PtCl_4,$$

liefert. Die freie Base ist nicht dargestellt worden.

[1]) Lossen (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 220) hat auf die Existenz einer dritten isomeren Base, des Aethoxylamins, hingewiesen, welches wahrscheinlich neben Hydroxylamin durch nascirenden Wasserstoff aus Salpetersäureäther entsteht. Salze des äthylirten Productes, $\left.\begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} N$ (Aethoxyläthylamin), sind dargestellt worden.

Propyl-Amine und -Ammoniumbasen.

Da in den zu dieser Gruppe gehörenden Körpern das Radical Propyl, C_3H_7, auftritt, ausser dem normalen Propyl jedoch ein isomeres, das Pseudo- oder Isopropyl existirt, so ist die Zahl der möglichen Propylbasen eine ansehnliche. Nur ein Theil derselben ist bekannt, genauer erforscht sammt ihren Salzen und sonstigen Derivaten ist keine der Propylbasen. Die beiden primären Amine, das Propyl- und Isopropylamin, sind dargestellt worden.

Historisch interessant ist die Thatsache, dass frühere Beobachter das Trimethylamin mit Propylamin verwechselten, bis Hofmann, geleitet von der Zusammensetzung des mit Jodmethyl entstehenden Productes, den Beweis führte, dass die Base eine tertiäre sei, da nur ein Methyl aufgenommen werde, und Tetramethylammoniumjodür entstehe (vergl. S. 15).

Basen, welche sich vom normalen Propylalkohol ableiten.

Propylamin.

Zusammensetzung: $$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Ein natürliches Vorkommen des Propylamins ist nicht beobachtet worden, dagegen ist dasselbe wahrscheinlich in dem Knochenöl neben vielen anderen Basen enthalten.

Das Propylamin ist eine wasserhelle, ammoniakalisch nach Seefischen riechende Flüssigkeit, welche bei 49 bis 50^0 (unter 761 mm Druck) siedet und mit leuchtender Flamme brennt. Es löst sich unter Wärmeentwickelung leicht in Wasser. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,7283 (bei 0^0), 0,7134 (bei 21^0).

Das normale Propylamin ist aus dem cyansauren Propyläther und dem Propionitril dargestellt worden. Ersterer wird, gemengt mit dem ihm polymeren Cyanursäure-Propyläther, durch Erwärmen von normalem Jodpropyl mit cyansaurem Silber [1]) erhalten. Beim Erhitzen mit Aetzkali liefert dies Gemenge die Base, welche für sich oder in Salzsäure aufgefangen wird.

[1]) Silva Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 380.

Zur Darstellung von Propylamin aus Propionitril[1]) bringt man 1 Thl. des letzteren mit einer Mischung von 4 Thln. englischer Schwefelsäure und 36 Thln. Wasser oder noch besser einem Gemisch von 14 Thln. Alkohol, 14 Thln. Salzsäure (von 20 p. C.) und 6 Thln. Wasser und mit überschüssigem Zink zusammen. Man muss dafür sorgen, dass der entstehende Wasserstoff möglichst lange mit obigem Reductionsgemisch in Berührung bleibe. Zu diesem Zwecke leitet man den mit unzersetztem Propionitril beladenen Wasserstoff aus dem ersten Entwickelungsgefäss durch mehrere Woulff'sche Flaschen, welche mit dem Reductionsgemisch beschickt sind, und schliesslich durch mehrere verticale lange Röhren, welche mit Zink gefüllt sind, und in welchen ein langsamer Strom von weingeistiger Salzsäure herabfliesst. Die gesammte nach beendigter Einwirkung erhaltene Flüssigkeit wird eingedampft, das Zink mit kohlensaurem Natron gefällt, und das Filtrat zur Trockne gebracht. Der alkoholische Auszug enthält das salzsaure Propylamin, aus welchem durch Aetzbaryt oder Kalk die reine Base gewonnen werden kann. Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig gute, da sie gegen 72 Proc. der theoretischen beträgt.

Durch Erhitzen von normalem Propylbromür mit Ammoniak entstehen die bromwasserstoffsauren Salze verschiedener Basen, welche nach ihrer Abscheidung mittelst Kali durch Fraktioniren getrennt werden können (s. C. Schmidt, Ztschr. Chem. 1870, 576).

Reactionen und Umwandlungen des Propylamins. Die Lösungen von Eisen-, Thonerde-, Nickel-, Kobalt-, Blei- und Kupfersalzen werden durch wässriges Propylamin gefällt; die Niederschläge sind jedoch im Fällungsmittel unlöslich. Silberoxyd löst sich in demselben auf. —

Wird Propylamin mit einer Mischung von saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure eingeschlossen und auf 80° bis 90° erhitzt, so entsteht neben Propionsäure Ammoniak:

$$C_3H_9N + 2\,O = C_3H_6O_2 + H_3N.$$

Wird angesäuertes salzsaures Propylamin mit salpetrigsaurem Kali erwärmt, so entsteht salpetrigsaurer Propyläther (Hofmann):

$$C_3H_7NH_2 + N_2O_3 = C_3H_7NO_2 + 2\,N + H_2O.$$

Ganz anders gestaltet sich die Reaction, wenn man salzsaures Propylamin mit salpetrigsaurem Silber zersetzt und das Filtrat, welches salpetrigsaures Propylamin enthält, erwärmt. Wesentlich zerfällt dasselbe in Stickstoff, Wasser und Propylalkohol nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H_3\end{matrix}\right\}N.ONO}_{\text{Salpetrigsaures Propylamin}} = 2\,N + H_2O + C_3H_7OH.$$

[1]) Mendius, Ann. Chem. Pharm. 121, 129; ferner Siersch, Ann. Chem. Pharm. 144, 137.

Der hierbei erhaltene Propylalkohol ist auffallenderweise Isopropylalkohol: $C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}OH$. Ganz entsprechenden Fällen von Umlagerungen in Radicalen begegnen wir bei den Butylaminen. — Bei dieser Reaction entsteht immer in geringen Mengen ein stickstoffhaltiges Oel, welches nach seinem Siedepunkt (200 bis 205°) und seiner Zusammensetzung Nitrosodipropylin, $\left.\begin{matrix}(C_3H_7)_2\\NO\end{matrix}\right\}N$, ist. Dasselbe ist, bei einem specifischen Gewicht von 0,924 (bei 14°), sehr schwer in Wasser löslich.

Salze des Propylamins. Als starke Base bildet das Propylamin mit Leichtigkeit Salze, welche jedoch nur zum geringen Theil bekannt sind. Das salzsaure Propylamin, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen quadratischen Tafeln, welche an der Luft zerfliessen; in Aether ist das Salz unlöslich. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt es wenig über 100° zu einem Oel und kann ohne Zersetzung sublimirt werden. — Salzsaures Propylamin-Platinchlorid:

$$\left(\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

wird in dunkelgoldgelben klinorhombischen Tafeln erhalten, welche in Alkohol, sowie in heissem Wasser löslich, in Aether unlöslich sind. Wird diese Verbindung mit Kalilauge erwärmt, so findet plötzliche Zersetzung unter Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe statt. — Das schwefelsaure Propylamin ist krystallisirbar, jedoch höchst zerfliesslich.

Von den übrigen normalen Propylbasen ist das Tripropylamin und das Tetrapropylammoniumoxydhydrat bisher dargestellt worden. Durch Erhitzen von normalem Propyljodür mit alkoholischem Ammoniak [1]) (bei 100°), Zersetzung der entstandenen Salze mit Natronlauge und nach nochmaligem Behandeln der abgeschiedenen Basen mit Propyljodür entsteht wesentlich Tetrapropylammoniumjodür, welches aus seiner wässerigen Lösung durch Aetznatron als feste Krystallmasse ausgeschieden wird. Durch Silberoxyd resultirt eine Lösung von Tetrapropylammoniumoxydhydrat, $(C_3H_7)_4NOH$, welches selbst eine höchst zerfliessliche Masse ist. Durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid erhält man ein gut krystallisirendes rothes Doppelsalz. Die Base zerfällt beim Erhitzen in Wasser, Propylen und Tripropylamin nach der Gleichung:

$$(C_3H_7)_4NOH = H_2O + C_3H_6 + (C_3H_7)_3N.$$

[1]) Römer, Berl. chem. Ges. 6, 786.

Letzteres, in Salzsäure gelöst, liefert mit Platinchlorid ein in ziegelrothen Blättchen krystallisirendes Doppelsalz, $\left[\left.\begin{matrix}(C_3H_7)_3\\ H\end{matrix}\right\} NCl\right]_2 . PtCl_4$.

Durch längeres Erhitzen von Propylamin mit überschüssigem Jodäthyl ist eine Aethyl und Propyl enthaltende Verbindung, das Propyltriäthylammoniumjodür [1]), $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\ (C_2H_5)_3\end{matrix}\right\} NJ$, gewonnen worden. Dasselbe bildet farblose, fettglänzende Blätter, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Durch Erwärmen der wässerigen Lösung mit Silberoxyd entsteht eine stark alkalische Lösung, welche das Propyltriäthylammoniumoxydhydrat enthält. Das Chlorür desselben liefert mit Platinchlorid eine in orangerothen Octaëdern krystallisirende Doppelverbindung, $\left[\left.\begin{matrix}C_3H_7\\ (C_2H_5)_3\end{matrix}\right\} NCl\right]_2 . PtCl_4$, welche in Wasser und Weingeist löslich ist.

Von den Basen, welche Isopropyl enthalten, sind mehrere dargestellt; die nähere Kenntniss derselben, ihrer Verbindungen und Reactionen ist jedoch höchst unvollkommen.

Isopropylamin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_3H_9N = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ H\end{matrix}\right\} C\\ H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Die Isomerie des Isopropylamins mit dem normalen Propylamin beruht auf der verschiedenen Constitution des Propyls; das normale ist als äthylirtes Methylamin, das Isopropylamin als dimethylirtes Methylamin zu betrachten,

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} C\\ H_2\end{matrix}\right\} N.}_{\text{Propylamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ H\end{matrix}\right\} C\\ H_2\end{matrix}\right\} N.}_{\text{Isopropylamin}}$$

Das Isopropylamin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ammoniakalischem, schwach an Häringslake erinnerndem Geruch, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. In seinem Siedepunkte und specifischen Gewichte unterscheidet es sich von dem isomeren Propylamin. Dieses siedet bei 49° bis 50°, das Isopropylamin bei 31,5 (unter 743 mm Druck); das specifische Gewicht des letzteren ist 0,690 (bei 18°) (das des

1) Mendius, Ann. Chem. Pharm. **121**, 136.

normalen 0,7134 bei 21°). Die gleichen Beziehungen finden sich bei den anderen Propylverbindungen, von denen die normalen höheren Siedepunkt und grössere Dichtigkeit besitzen, als die isomeren.

Das Isopropylamin wurde zuerst in Verbindung mit Jodwasserstoff von Berthelot und de Luca [1]) durch Erhitzen von Allyljodür mit Ammoniakwasser als Nebenproduct erhalten, welches durch Verunreinigung des Jodallyls mit Isopropyljodür entstanden war. — Leicht ist die reine Base aus dem Isopropylcyanür (-carbylamin) $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C\end{matrix}\right\}N$ [2]) zu gewinnen. Dasselbe, welches durch Einwirkung von Isopropyljodür auf trockenes Cyansilber dargestellt werden kann, zerfällt durch Einwirkung verdünnter Salzsäure nach folgender Gleichung in Ameisensäure und salzsaures Isopropylamin:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C\end{matrix}\right\}N + H_2O + HCl = HCOOH + \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NCl.$$

Man erhitzt am besten das Gemenge im geschlossenen Rohre einige Stunden lang auf 120° bis 140°; dann wird der Inhalt durch Destillation von der Ameisensäure befreit und stark eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, welcher das salzsaure Propylamin löst. — Die Entstehung von Isopropylamin aus rohem Isobuttersäurenitril (welches aus Isopropyljodür und Cyankalium dargestellt wird) bei der Destillation mit Salzsäure hat ihren Grund in der Anwesenheit von Isopropylcyanür, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C\end{matrix}\right\}N$. Neben der primären Base bildet sich hierbei übrigens auch Diisopropylamin, welches durch fractionirte Destillation von jener getrennt werden kann.

Salze des Isopropylamins. Das salzsaure Isopropylamin, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt in sehr zerfliesslichen Nadeln, welche bei 139,5° schmelzen; seine Verbindung mit Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, bildet schöne goldglänzende Schüppchen, welche in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Nach Gautier krystallisirt dasselbe in abgeplatteten Nadeln, welche in Wasser ziemlich löslich sind.

Ueber das Verhalten der Base zu Metallsalzen, sowie über sonstige Reactionen ist kaum etwas bekannt. Wird das salzsaure Isopropylamin mit salpetrigsaurem Silber zersetzt, so erhält man als Hauptproduct Isopropylalkohol.

[1]) Jahresber. d. Chem. 1854, 482.
[2]) Gautier, Ann. Chem. Pharm. **149**, 155.

Das Diisopropylamin, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}N$, dessen Gewinnung aus Isobuttersäurenitril oben mitgetheilt wurde, entsteht auch in kleinen Mengen neben Triisopropylamin bei der Einwirkung von Ammoniak auf Isopropyljodür. — Die Base ist eine wasserhelle ammoniakalisch riechende Flüssigkeit von 0,722 specif. Gew. (bei 22°), leicht entzündbar, siedet bei 83,5 bis 84° (743 mm Druck); sie löst sich schwer in Wasser.

Das salzsaure Diisopropylamin bildet kleine zerfliessliche Nadeln, seine Verbindung mit Platinchlorid schöne rothgelbe Tafeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Das Triisopropylamin ist bisher noch nicht rein dargestellt worden; über die Ammoniumbase ist nichts bekannt.

Trimethylglycerammoniumverbindungen.

Durch Erhitzen von Monochlorhydrin des Glycerins, $C_3H_5(OH)_2Cl$, mit verflüssigtem Trimethylamin im geschlossenen Rohre (bei 100°)[1]) vereinigen sich beide Körper zu Trimethylglycerammoniumchlorür, $\left.\begin{matrix}C_3H_5(OH)_2\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NCl$, welches in feinen, weissen, in Wasser leicht löslichen, Nadeln krystallisirt. Durch Zusatz von Goldchlorid zu der wässerigen Lösung erhält man neben einem amorphen Salz das Golddoppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_3H_5(OH)_2\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NCl.AuCl_3$, in kleinen orangefarbigen, stark glänzenden Krystallen, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und bei 190° zu einem dunkelgelben Oele schmelzen. Die Ammoniumbase, von welcher sich diese Salze ableiten lassen, ist nicht dargestellt; ihre rationelle Bezeichnung würde sein: Dioxypropyltrimethylammoniumoxydhydrat; als rationelle Formel ist mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende zu betrachten:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\HO\end{matrix}\right\}C\\H\\HO\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}C\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NOH.$$

1) Victor Meyer, Berl. chem. Ges. 2, 186.

Butylamine und Butylammoniumbasen.

Da vier Butylalkohole existiren, so konnte man auch erwarten, dass vier entsprechende Butylamine existiren, primäre Basen, welche miteinander isomer sind; in der That sind diese vier Amine dargestellt worden. Weniger erforscht sind die übrigen Butylbasen.

Basen, welche sich vom normalen Butylalkohol (Siedepunkt 116°) ableiten.

Normales Butylamin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_4H_{11}N = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Dasselbe ist in reinem Zustande aus cyansaurem Butyläther mittelst Kalihydrats und aus Buttersäurenitril durch nascirenden Wasserstoff gewonnen worden. Vielleicht ist das von Anderson [1]) im Knochenöl endeckte Petinin normales Butylamin.

Das Butylamin ist eine wasserhelle, ammoniakalisch riechende und stark ätzende (auch Kork und Kautschuk angreifende) Flüssigkeit, welche wegen hohen Grades von Hygroskopicität an der Luft raucht. Der Siedepunkt liegt bei 75,5° (unter 740 mm Druck), nach Linnemann zwischen 76° und 77° [2]), das specifische Gewicht beträgt 0,7553 (bei 0°), 0,7333 (bei 26°).

Zur Darstellung aus cyansaurem Butyl [3]) (welches durch Erhitzen von normalem Chlorbutyl und cyansaurem Kali mit Alkohol auf 100° bis 110° in geschlossenen Röhren erhalten wird), erwärmt man dasselbe mit festem Aetzkali im Kolben mit Rückflusskühler und Quecksilberverschluss zwei Tage lang; dann wird bis zur Trockne destillirt, der Rückstand, mit Wasser befeuchtet, nochmals erhitzt. Die entweichenden Dämpfe fängt man in verdünnter Salzsäure auf. Nach Verdampfung dieser Lösung wird der trockene Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, um Salmiak zu entfernen. Der weingeistige Extract enthält die chlorwasserstoffsauren Salze von Mono-, Di- und Tributylamin. Man stellt aus dem trockenen Gemenge der drei Basen, welches durch Destil-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1847, 651.
[2]) Der Siedepunkt des Petinins ist zu 80° (circa) angegeben worden.
[3]) Lieben u. Rossi, Ann. Chem. Pharm. 158, 172.

lation der trockenen Salze mit Aetzkalk erhalten wird, durch öfteres Fractioniren das Butylamin rein dar.

Zur Gewinnung der Base aus Butyronitril [1]), C_3H_7CN, wird 1 Thl. desselben mit 6 Thln. englischer Schwefelsäure, 10 Thln. Alkohol und 80 Thln. Wasser vermischt und mit überschüssigem Zink in Berührung gebracht. Nach der ersten Einwirkung destillirt man ab, bringt das Destillat wieder mit dem Zink zusammen und wiederholt die Operation am besten 20 bis 25 Mal. Nachdem dann das schwefelsaure Zink möglichst durch Auskrystallisiren entfernt ist, zersetzt man die Mutterlauge mit Aetzkali und zieht das ausgeschiedene Butylamin mit Aether aus. Durch Neutralisiren der ätherischen Lösung mit Salzsäure wird das Butylammoniumchlorür, und zwar durchschnittlich 28 Thle. aus 100 Thln. Nitril, gewonnen.

Das Butylamin erzeugt in Silber-, Kupfer- und Thonerdelösungen Niederschläge, welche sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auflösen.

Das Verhalten des salpetrigsauren Butylamins, dessen Lösung durch Zersetzung von salzsaurem Butylamin mit salpetrigsaurem Silber erhalten wird, entspricht dem des salpetrigsauren Propylamins (s. S. 52), beide liefern beim Erwärmen nicht die normalen, sondern die Isoalkohole. In diesem Falle entsteht Gährungsbutylalkohol (vom Siedepunkt 105° bis 110°).

Salze des Butylamins. Das salzsaure Butylamin, $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, trocknet über Schwefelsäure zu einer blättrig-krystallinischen, fettglänzenden Masse ein, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Sie schmilzt bei 195°. Die Verbindung mit Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in goldgelben, rhombischen Blättern (oder in zugespitzten Säulen) und ist in kaltem Wasser oder Alkohol schwer, in heissem leicht löslich.

Normales Dibutylamin [2]).

$$\text{Zusammensetzung: } \left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Dasselbe entsteht, wie schon oben bemerkt, bei der Behandlung von cyansaurem Butyl, sowie auch von rohem Valeronitril (Butylcyanür) (dies Lehrb. I, 292) mit festem Kali als Nebenproduct. Man gewinnt dasselbe als eine bei etwa 160° siedende Flüssigkeit. Seine Verbindung mit Salzsäure liefert mit Platinchlorid ein in langen gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, welches in Wasser erwärmt schmilzt, ehe es sich löst.

[1]) Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 162, 3.

[2]) Lieben u. Rossi, a. a. O. S. 175.

Normales Tributylamin [1]).

$$\text{Zusammensetzung: }\left.\begin{array}{l}C_4H_9\\ C_4H_9\\ C_4H_9\end{array}\right\}N.$$

Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base, sowie Tetrabutylammoniumjodür, sind die Hauptproducte der Einwirkung von normalem Jodbutyl auf das bei der Behandlung von Valeronitril mit Kali erhaltene Gemenge der Butylbasen in geschlossenen Röhren. Nachdem durch Erwärmen des Inhalts der Alkohol verjagt ist, wird die Masse mit concentrirter Kalilauge in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt. Nach einiger Zeit haben sich drei Flüssigkeitsschichten gebildet, die obere ist wesentlich Tributylamin, die mittlere, beim Erkalten erstarrende, Tetrabutylammoniumjodür, die untere eine alkalische Lösung von Jodkalium. Durch mehrmaliges Fraktioniren erhält man das reine Tributylamin als eine zwischen 211^0 bis 215^0 siedende, ölige Flüssigkeit, deren specif. Gewicht 0,791 (bei 0^0) 0,7782 (bei 20^0) beträgt. In Wasser ist die Base kaum löslich. Von den Salzen ist nur das salzsaure Tributylaminplatinchlorid beschrieben, welches kleine, zu Gruppen vereinigte, in Wasser schwer lösliche Nadeln bildet.

Das Tetrabutylammoniumoxydhydrat ist zwar nicht näher untersucht, aber seine Bildung aus dem Jodür mittelst Silberoxyd ist bewiesen. Das Tetrabutylammoniumjodür, $(C_4H_9)_4NJ$, krystallisirt aus wässeriger Lösung in weissen, luftbeständigen Blättern, welche auch in Alkohol löslich sind.

Basen, welche sich von dem Gährungsbutylalkohol (vom Siedepunkt 108^0 bis 109^0) ableiten.

Isobutylamin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_4H_{11}N = \left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ CH_3\\ CH_3\end{array}\right\}C\\ H_2\end{array}\right\}C\\ H_2\end{array}\right\}N.$$

Das Isobutylamin ist eine farblose Flüssigkeit von ammoniakalischem und zugleich aromatischem Geruch, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; es brennt mit leuchtender Flamme. Sein specif. Gewicht ist 0,7357 (bei 15^0), sein Siedepunkt liegt unter normalem Druck

[1]) Lieben u. Rossi, Ann. Chem. Pharm. **165**, 113.

bei 67,5 (Linnemann) (nach Wurtz zwischen 69° und 70°, nach Reimer zwischen 62° und 65°). Durch Stehen an der Luft bilden sich Krystalle des kohlensauren Salzes.

Diese Base ist auf verschiedenen Wegen dargestellt worden; Wurtz[1]) erhielt sie zuerst aus cyansaurem (resp. cyanursaurem) Butyläther. Man wendet das bei der Destillation von 2 Thln. butylätherschwefelsaurem Kali und 1 Thl. cyansaurem Kali gewonnene teigige Product, ein Gemenge beider Aether, direct an. Die alkoholische Lösung desselben wird mit festem Kali erhitzt, die entweichenden Dämpfe fängt man in Salzsäure auf. Zur Bereitung der trocknen Base wird die salzsaure Verbindung durch Schmelzen entwässert und dann mit Aetzkalk destillirt. Werden ursprünglich 100 Grm. Isobutylalkohol angewendet, so beträgt die Ausbeute an reinem Butylamin 9 Grm.

Auch durch Erhitzen von Isobutylbromür mit alkoholischem Ammoniak[2]) auf 150° (im geschlossenen Rohr) ist die Base zugleich mit Di- und Triisobutylamin erhalten worden. Die Trennung derselben ist durch Fractioniren nur annähernd möglich; mit Hülfe von Oxalsäureäther (nach A. W. Hofmann's Methode) gelingt sie vollkommen. Man versetzt die am niedrigsten siedende Fraction mit dem Aether und gewinnt so das schön krystallisirende Diisobutyloxamid, $C_2O_2\left(N\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right)_2$, welches mit Kali destillirt Isobutylamin liefert. —

Das aus Isobutyljodür durch salpetrigsaures Silber dargestellte Nitrobutan, $C_4H_9(NO_2)$, wird durch Eisen und Essigsäure glatt zu Isobutylamin reducirt (Demole, Berl. chem. Ges. 7, 711).

Auch beim Erhitzen von isobutylsulfosauren Salzen mit Ammoniak bildet sich die Base, wenn auch in sehr geringen Mengen. — Endlich ist dieselbe aus Isobutylcyanür (-carbylamin)[3]), $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\C\end{matrix}\right\}N$, erhalten worden, welches mit Wasser oder Salzsäure erhitzt in der dieser Körperklasse eigenen Weise sich in Ameisensäure und Isobutylamin spaltet:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\C\end{matrix}\right\}N + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\H_2\end{matrix}\right\}N + HCOOH.$$

Das Verhalten der Base gegen Metallsalzlösungen ist dem des Ammoniaks im Allgemeinen ähnlich; jedoch lösen sich die in Nickel- und Cadmiumsalzen entstandenen Niederschläge im überschüssigen Fällungsmittel nicht auf, während Thonerde darin löslich ist. — Gallertartige Kieselsäure wird in merklicher Menge von der Base aufgelöst.

Die Zersetzung des aus salzsaurem Isobutylamin und salpetrigsaurem Silber erhaltenen in Wasser gelösten salpetrigsauren Salzes der Base ist

1) Wurtz, Ann. Ch. Phys. [3] 42, 164.
2) Reimer, Berl. chem. Ges. 3, 756.
3) Gautier, Ann. Chem. Pharm. 152, 223.

deshalb bemerkenswerth, weil sich nicht Isobutylalkohol, sondern der isomere tertiäre Butylalkohol, das Trimethylcarbinol, bildet. Es findet demnach, wie auch bei dem Zerfallen des salpetrigsauren Butylamins (S. 57) eine Umlagerung in dem Butylradical statt, welche einer näheren Erklärung völlig ermangelt.

Das Isobutylamin vereinigt sich mit Schwefelkohlenstoff zu isobutylsulfocarbaminsaurem Isobutylamin, $CS\left\{\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} H \\ C_4H_9 \end{matrix}\right. \\ SN\left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_4H_9 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$, welches beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid das Isobutylsenföl liefert.

Von den Salzen ist nur das chlorwasserstoffsaure und dessen Verbindungen mit Platin- und Goldchlorid beschrieben worden.

Das salzsaure Isobutylamin, $\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt aus Alkohol in unregelmässigen, zerfliesslichen Nadeln (1 Thl. des Salzes löst sich in 0,73 Thln. Wasser bei 15°). Bei 160° schmilzt dasselbe und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse von Perlmutterglanz. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen. Das salzsaure Isobutylamin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, ist in Alkohol und Wasser schwer löslich und bildet goldgelbe Schüppchen (aus Alkohol krystallisirt mikroskopische rhombische Tafeln). — Salzsaures Isobutylamin-Goldchlorid, $\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl . AuCl_3$, wird in gelben Tafeln erhalten, welche bei etwa 100° schmelzen.

Das Diisobutylamin, $\left.\begin{matrix} (C_4H_9)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, sowie das Triisobutylamin entstehen neben der primären Base durch Einwirkung von Ammoniak auf Isobutylbromür. Die zwischen 110° und 130° siedende Fraction des durch Zersetzung mit Kalihydrat erhaltenen Productes enthält wesentlich Diisobutylamin; man behandelt dieselbe mehrere Tage lang mit Oxaläther, um zu dem Aethyläther der Dibutyloxaminsäure, $C_2O_2\left\{\begin{matrix} N(C_4H_9)_2 \\ O\ C_2H_5 \end{matrix}\right.$, zu gelangen. Dies Product wird mit Kali erhitzt; eine alkoholische Lösung der secundären Base destillirt über, welche zur Gewinnung der reinen Base in gewöhnlicher Weise verarbeitet wird.

Das reine Diisobutylamin siedet zwischen 120 und 122°. Seine salzsaure Verbindung bildet mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz.

Zur Darstellung von Triisobutylamin wird das höher, als 130°, siedende Destillat einige Zeit mit Isobutylbromür erwärmt. Durch Erhitzen mit Kali erhält man die Base, welche bei 177° bis 180° siedet. Auffallender Weise gelingt es nicht, durch stärkeres Erwärmen Tetraiso-

butylammoniumbromür zu gewinnen. Die Einwirkung scheint vorübergehend zu erfolgen, da sich neben bromwasserstoffsaurem Triisobutylamin Butylen bildet.

Das Butylamin, welches dem secundären Butylalkohol (Butylenhydrat) entspricht, wird durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Löffelkrautöl erhalten, welches nach Hofmann[1]) das entsprechende Butylsenföl ist. Das nicht näher beschriebene Amin siedet bei 63°.

Trimethylcarbinamin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\}C\\H_2\end{matrix}\right\}N$,

demnach als trimethylirtes Methylamin zu betrachten. Dasselbe ist eine farblose, leicht bewegliche und sehr flüchtige Flüssigkeit, mit leuchtender Flamme brennbar und leicht in Wasser löslich; es siedet bei 45° bis 46° (unter 740 mm Druck) und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,6987 (bei + 15°).

Als Ausgangspunkt zur Darstellung der Base dient das Isobutyljodür, von welchem 50 Thle. mit 42 Thln. trocknem cyansaurem Silber[2]) mehrere Stunden lang im Wasserbade erwärmt werden. Es entsteht eine feste Doppelverbindung von Jodsilber mit cyansaurem Butyl; letzteres verhält sich jedoch genau, wie der cyansaure Aether des Trimethylcarbinols. Wird dasselbe nämlich mit festem Aetzkali (60 Thln.) innig gemischt und in mehreren Portionen in Verbrennungsröhren bis zum Schmelzen erhitzt, so entweichen Dämpfe von Trimethylcarbinamin. Die Bildung der Base wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\left.\begin{matrix}CO\\C_4H_9\end{matrix}\right\}N + 2\,KOH = CO\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_9\end{matrix}\right\}N.$$

Dieselben fängt man in verdünnter Salzsäure auf; der trockene Rückstand liefert bei Destillation mit Aetzkalk die reine Base.

Von den Salzen des Trimethylcarbinamins ist nur das chlorwasserstoffsaure und dessen Verbindung mit Platinchlorid dargestellt.

Das erstere wird als eine weisse aus vierseitigen, mikroskopischen Tafeln bestehende Krystallmasse erhalten. 1 Thl. des Salzes löst sich in 1,7 Thln. Wasser (von 15°). Dasselbe schmilzt gegen 250° und geräth bei höherer Temperatur in ein regelmässiges Sieden. Beim Erkalten verwandelt sich die geschmolzene Substanz in eine blättrige, sehr lockere Masse von beinahe vierfachem Volumen. — Die Platinverbindung, $\left(\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, wird als gelbes Pulver erhalten.

[1]) Berl. chem. Ges. 7, 513.

[2]) Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 162, 19. A. W. Hofmann konnte L.'s Angaben nicht bestätigen. (Vergl. Berl. chem. Ges. 7, 514.)

Bei der Zersetzung von dem salpetrigsauren Salze der Base, dessen Lösung durch Zersetzung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit salpetrigsaurem Silber gewonnen wird, tritt als Hauptproduct Trimethylcarbinol auf. In diesem Falle zeigt sich also das Radical keiner Umwandlung fähig (vergl. S. 57, 60).

Basen, welche das Radical des tertiären Butylalkohols mehrmals enthalten, sind noch nicht bekannt.

Die von allen Butylbasen am genauesten erforschten primären Amine zeigen bei ihrer gleichen Zusammensetzung interessante physikalische Unterschiede. Eine Vergleichung der Siedepunkte und der specifischen Gewichte zeigt, wie aus der unten folgenden Zusammenstellung hervorgeht, eine um so grössere Abnahme dieser Werthe, je mehr sich die Constitution des Radicals von der normalen entfernt.

	Siedepunkt	Specif. Gew.
Normales Butylamin	76,5	0,7401 (bei 20^0)
Isobutylamin	67,5	0,7357 (bei 15^0)
Secundäres Butylamin	63,0	nicht bestimmt.
Trimethylcarbinamin	46,0	0,6987 (bei 15^0)

Eine Vergleichung der obigen Siedepunkte mit denen der entsprechenden Butyljodüre ergiebt fast genau die gleichen Differenzen (circa 53^0).

Basen, welche mehrere isomere Butyle, und solche, welche neben Butyl Methyl, Aethyl oder Propyl enthalten, sind noch nicht dargestellt worden. Dass auf diesem Gebiete zahlreiche Isomerien zu erwarten sind, bedarf nicht der besonderen Erläuterung.

Der Uebersicht halber seien noch die rationellen Formeln und Bezeichnungen der vier primären Amine aufgeführt:

Propylirtes Methylamin (Normales Butylamin) = $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}N.$

Isopropylirtes Methylamin (Isobutylamin) = $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right.\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}N.$

Trimethylirtes Methylamin (Trimethylcarbinamin) = $\left.\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\\H_2\end{matrix}\right\}N.$

Das noch nicht näher untersuchte, dem Butylenhydrat entsprechende, Amin würde als methyl-äthylirtes Methylamin, $\left.C\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\H\\H_2\end{matrix}\right.\right\}N$, aufzufassen sein.

Amyl-Amine und -Ammoniumbasen.

Von den fünf bekannten Amylalkoholen lassen sich eben so viele primäre Amylamine ableiten; die Zahl der übrigen möglichen Amylbasen und der denkbaren Isomeriefälle ist eine sehr grosse. Von den primären Amylaminen sind bisher nur zwei dargestellt worden, das dem Gährungsamylalkohol und das dem sogenannten Amylenhydrat entsprechende Amylamin. Ersteres führt in der chemischen Literatur den Namen Amylamin, das andere Isoamylamin.

Basen, welche sich vom Gährungsamylalkohol ableiten.

Amylamin.

Zusammensetzung: $C_5H_{13}N = \left.\begin{array}{l}C_5H_{11}\\ H_2\end{array}\right\}N.$

Die rationelle Bezeichnung dieser Base ist isobutylirtes Methylamin:

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\\ H\end{array}\right\}C\\ H_2\end{array}\right\}C\\ H_2\end{array}\right\}C\\ H_2\end{array}\right\}N.$$

Das Amylamin, eine Flüssigkeit von brennend-bitterem Geschmack und ammoniakalischem, an Amylverbindungen erinnerndem Geruch, siedet bei 95° (unter 758 mm Druck nach Anderson bei 97°). Sein specif. Gewicht beträgt 0,7503 bei 18°. Es brennt mit leuchtender Flamme und ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Das Amylamin wurde zuerst[1]) durch Erhitzen eines Gemenges von cyansaurem und cyanursaurem Amyl (aus amylätherschwefelsaurem und cyansaurem Kali) mit starker Kalilauge gewonnen (vergl. dies Lehrb. I, 315). Die mit den Wasserdämpfen übergehende Base wird in Salzsäure aufgefangen, und der Rückstand dieser Lösung in bekannter Weise auf das reine Amylamin verarbeitet. Jedoch entstehen nach Silva[2]) stets noch Di- und Triamylamin, von denen das Amylamin durch fractionirte Destillation getrennt werden kann.

[1]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 71, 330.
[2]) Jahresber. d. Chem. 1867, 502.

Aus Amyljodür, resp. Chlorür kann durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak [1]) die Base ebenfalls gewonnen werden, jedoch bilden sich vorwiegend höher amylirte Basen. Die Trennungsmethode mittelst Oxaläthers (vergl. S. 7) ist in diesem Falle noch nicht erprobt worden, wird jedoch ohne Zweifel zum Ziele führen.

Das Amylamin bildet sich ferner durch Erhitzen von amylätherschwefelsaurem Kalk (oder Baryt) mit weingeistigem Ammoniak auf 250⁰ (Berthelot [2]), durch trockene Destillation von Leucin (Schwanert [3]). Letztere Entstehungsweise ist analog der Bildung von Methylamin aus Glycocoll, von Aethylamin aus Alanin (vergl. S. 9, 25). — Durch Einwirkung eines Reductionsgemisches (Zink und Salz- oder Schwefelsäure) auf Valeronitril [4]) entsteht dasselbe Amylamin. Es ist zweckmässig, das Nitril möglichst lange der reducirenden Wirkung auszusetzen. — Amylcyanür (-carbylamin), $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C \end{matrix}\right\} N$, zerfällt durch Säuren in Ameisensäure und Amylamin.

Amylamin wird beim Erhitzen einer Lösung von Horn oder Wolle in Kalilauge neben Ammoniak und brenzlichen Oelen erhalten. — Die Base ist auch, wie so viele homologe Körper, im Knochenöl aufgefunden worden; sie bildet sich beim Faulen von Hefe und Weizenmehl. — Unter den Destillationsproducten von irischem Torf ist eine Base als Caespitin beschrieben worden, welche gleiche Zusammensetzung und fast gleichen Siedepunkt mit dem Amylamin besitzt. Aus dem Verhalten gegen Jodäthyl ist gefolgert worden, das Caespitin sei eine tertiäre Base. Zur Entscheidung dieser Frage sind noch weitere Untersuchungen nöthig.

Umwandlungen des Amylamins. Durch ein Gemisch von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird die Base beim Erwärmen auf 80⁰ vollkommen unter Bildung von Ammoniak und Valeriansäure oxydirt. — Durch Einwirkung von Chlor oder Brom entstehen Substitutionsproducte, welche nicht näher untersucht sind. — Leitet man Chlorcyan in eine ätherische Lösung der Base, so bildet sich neben salzsaurem Amylamin Amylcyanamid, $\left.\begin{matrix} CN \\ C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N$. — Durch Behandeln einer angesäuerten Lösung von salzsaurem Amylamin mit salpetriger Säure entsteht ausser Stickstoff und Wasser salpetrigsaures Amyl:

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2\,NOOH = 2\,N + 2\,H_2O + C_5H_{11}ONO.$$

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **79**, 20.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **87**, 372.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **102**, 225.
[4]) Mendius, Ann. Chem. Pharm. **121**, 143.

Schwefelkohlenstoff vereinigt sich direct mit 2 Molecülen Amylamin zu der Verbindung $CS\left\{\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} H \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right. \\ SN\left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$ [1], welche sich in schönen Krystallen ausscheidet. Dieselbe wurde früher für Thialdin gehalten, ist jedoch amylsulfocarbaminsaures Amylamin. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid Amylsenföl, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C\ S \end{matrix}\right\} N$.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Amylamin [2] mit Kalihydrat und Chloroform, so entsteht Amylcarbylamin, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C \end{matrix}\right\} N$, welches sich durch seinen betäubenden, allen diesen Cyanüren eigenen Geruch verräth.

Durch Einwirkung von Aldehyden auf das Amylamin bilden sich unter Wasserabspaltung Diamine, welche das Amylradical enthalten.

Salze des Amylamins. Lässt man Amylamin an der Luft stehen, so bekleiden sich die Gefässwände mit Krystallen des kohlensauren Salzes. — Das salzsaure Amylamin, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, fettig anzufühlenden Schuppen, welche in Wasser leicht löslich, jedoch nicht zerfliesslich sind. Die Verbindung mit Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, wird aus ihrer heissen, wässerigen Lösung in goldgelben Blättchen erhalten. — Das bromwasserstoffsaure Amylamin, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H_3 \end{matrix}\right\} NBr$, ist durch vorsichtigen Zusatz von Brom zu Amylamin in Lösung dargestellt worden, während ein öliges Substitutionsproduct sich ausscheidet. Nach dem Eindampfen der Lösung wird der Rückstand mit Alkohol behandelt, aus welchem das Salz in weissen Blättchen krystallisirt. In Wasser ist dasselbe leicht löslich.

Der Amylaminalaun, $\left.\begin{matrix} Al''' \\ \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H_3 \end{matrix}\right\} N \end{matrix}\right\} S_2O_8 + 12\,H_2O$, ist dem Kalialaun isomorph; seine Krystalle sowie seine Lösung wirken drehend auf den polarisirten Lichtstrahl.

Von den Reactionen des Amylamins auf Metallsalzlösungen ist zu erwähnen, dass die Fällungen in Silber-, Kupfer- und Thonerdelösungen sich in der überschüssigen Base lösen. Essigsaures Blei wird nicht gefällt. Der Niederschlag in einer Cadmiumlösung wird nicht aufgelöst.

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **115**, 260.
[2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **146**, 110.

Oxyamylamin, $\left.\begin{matrix} C_5H_{10}OH \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Das chlorwasserstoffsaure Salz dieser Base erhält man nach Wurtz[1]) durch Erhitzen von dem Monochlorhydrin des Amylglycols, $C_5H_{10}(OH)Cl$, mit überschüssigem Ammoniak im Wasserbade. Die entstehende dicke Flüssigkeit wird mit absolutem Alkohol behandelt, um Salmiak abzuscheiden. Destillirt man die eingedampfte weingeistige Lösung mit Kali, so geht gegen 160° die Base als eine farblose, dicke, in Wasser lösliche Flüssigkeit über, welche stark alkalisch reagirt und ammoniakalisch riecht. Die Base selbst ist mit Valeraldehydammoniak[2]) isomer, ihr chlorwasserstoffsaures Salz hat mit dem salzsauren Cholin (s. S. 45) gleiche Zusammensetzung. Bei der oben angegebenen Darstellung bilden sich stets kleine Mengen des Salzes einer anderen Base, welche durch Wasserverlust aus dem Oxyamylamin entsteht, nämlich von salzsaurem Valerylamin, $\left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$. Die Platindoppelsalze beider Körper sind leicht von einander zu trennen. Aus der mit Platinchlorid versetzten und freiwillig verdunstenden alkoholischen Lösung, welche nach Abscheidung des Salmiaks (s. oben) erhalten wird, krystallisirt zuerst die Verbindung, $\left(\left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, zuletzt das salzsaure Oxyamylamin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix} C_5H_{10}(OH) \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, aus. Dieses bildet orangerothe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, Krystalle.

Diamylamin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_{10}H_{23}N = \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Diamylamin ist ein leichtes Oel (specif. Gew. 0,7825 bei 0°) von brennendem Geschmack, ähnlich wie Amylamin riechend. In Wasser ist dasselbe nur schwer löslich, ertheilt demselben jedoch eine deutlich alkalische Reaction. In Alkohol und Aether löst es sich leicht. Die Base siedet zwischen 178 bis 180° (nach Silva; bei 170° nach Hofmann).

Die Entstehung dieser wenig untersuchten Base ist schon oben (S. 64) angedeutet. Am zweckmässigsten wird die Darstellung durch Digeriren von äquivalenten Mengen Amylamin und Amylbromür sein. Die weisse Krystallmasse wird mit Aetzkalk destillirt. Wegen der sehr weit auseinander liegenden Siedepunkte der Amylbasen können diese durch Fractioniren getrennt werden.

Die Salze des Diamylamins sind in kaltem Wasser schwer oder gar nicht löslich, aus heissem Wasser können sie jedoch umkrystallisirt

1) Jahresber. d. Chem. 1869, 661.

2) Dies Lehrb. I, 882.

werden. Das salzsaure Diamylamin ist ein krystallinisches Pulver; sein Platindoppelsalz, $\left[\begin{matrix}(C_5H_{11})_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl\Big]_2 . PtCl_4$, bildet schöne, citronengelbe Blättchen, die Verbindung mit Goldchlorid ähnlich gefärbte kleine Tafeln.

Durch Einleiten von Chlorcyan in die ätherische Lösung der Base entsteht das nicht näher beschriebene Cyandiamylamin, $\left.\begin{matrix}(C_5H_{11})_2\\CN\end{matrix}\right\}N$.

Das Triamylamin[1], $C_{15}H_{33}N = (C_5H_{11})_3N$, ist am reinsten aus der weiter unten beschriebenen Ammoniumbase, dem Tetramylammoniumoxydhydrat, zu gewinnen, welche wie die entsprechenden Körper im Sinne folgender Gleichung zerfällt:

$$(C_5H_{11})_4NOH = (C_5H_{11})_3N + C_5H_{10} + H_2O.$$

Die Base kann auch aus den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf Amyljodür oder Bromür dargestellt werden. Ihre Entstehung aus dem unreinen cyansauren Amyl ist oben (S. 64) erwähnt.

Das Triamylamin ist dem Diamylamin höchst ähnlich, siedet jedoch beträchtlich höher (nach Hofmann bei 257°, nach Silva bei 205°. Vergleicht man die Siedepunkte der primären und secundären Base, so erscheint nach der Differenz die Angabe Hofmann's wahrscheinlicher).

Das salzsaure Triamylamin, $\left.\begin{matrix}(C_5H_{11})_3\\H\end{matrix}\right\}NCl$, scheidet sich beim Vermischen der Base mit concentrirter Salzsäure in perlmutterglänzenden in Wasser schwer löslichen Blättchen ab. Seine Verbindung mit Platinchlorid fällt zuerst als zähe Masse aus, welche allmählich krystallinisch wird.

Eine Base, welche ihrer Zusammensetzung nach als Trioxyamylamin, $(C_5H_{11}O)_3N$, betrachtet werden kann, ist durch Erhitzen von Valeralammoniak erhalten worden (Erdmann, Jahresber. d. Chem. 1864, 419).

Andere tertiäre Basen, welche ausser Amyl Methyl resp. Aethyl enthalten, werden zweckmässig erst nach den im Folgenden beschriebenen Ammoniumbasen abgehandelt werden, aus welchen sie entstehen.

Ammoniumbasen mit dem Radical des Gährungsamylalkohols.

Tetramylammoniumoxydhydrat[2], $(C_5H_{11})_4NOH$. Wie alle Ammoniumbasen ist auch diese aus ihrem Jodür durch Digeriren mit frisch gefälltem Silberoxyd dargestellt worden; sie bildet schöne wasserhaltige Krystalle. Das Tetramylammoniumjodür wird sofort rein erhalten

[1] Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 79, 22.
[2] Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 79, 24.

durch Vereinigung von Triamylamin mit Amyljodür; bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt dieselbe nach einigen Tagen.

Man gelangt auch zu dem Jodür durch tagelanges Erhitzen von Amyljodür mit überschüssigem concentrirtem wässerigem Ammoniak; jedoch geht die Reaction niemals bis zu Ende. Man destillirt das unzersetzte Amyljodür ab; sodann erhitzt man die Masse mit Aetzkali, um Ammoniak und flüchtige Amylbasen zu verjagen. Das Tetramylammoniumjodür bleibt als Oel zurück, welches beim Erkalten zu einer stearinartigen, krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist in Wasser schwer löslich; die Lösung schmeckt intensiv bitter; durch Alkalien wird das Jodür krystallinisch gefällt. Trägt man Silberoxyd in die Lösung ein, so scheidet sich Jodsilber ab. Das stark alkalische Filtrat, welches die Base enthält, scheidet diese beim Eindampfen als Oel auf der Oberfläche ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt; auch durch Zusatz von Kalilauge wird die Base wegen ihrer geringen Löslichkeit ausgeschieden. Lässt man eine mässig concentrirte Lösung in einer kohlensäurefreien Atmosphäre verdunsten, so erhält man ein Hydrat der Base in prächtigen, oft mehrere Centimeter langen Krystallen, welche eine noch nicht bestimmte Menge Krystallwasser enthalten. Beim vorsichtigen Erwärmen schmelzen dieselben und hinterlassen eine zähe, farblose, sehr zerfliessliche Masse von Tetramylammoniumoxydhydrat. Schon beim Eindampfen im Wasserbade beginnt eine tiefer gehende Zersetzung, welche vollkommen glatt bei stärkerem Erhitzen verläuft; die Base zerfällt in Wasser, Amylen und Triamylamin nach der Gleichung:

$$(C_5H_{11})_4NOH = H_2O + C_5H_{10} + (C_5H_{11})_3N.$$

Die auf diese Reaction gegründete Darstellung reinen Triamylamins ist schon oben erwähnt.

Die Salze des Tetramylammoniumoxydhydrats, welche am besten durch Sättigen der Base mit den betreffenden Säuren zu gewinnen sind, zeigen im Allgemeinen die Neigung gut zu krystallisiren. Das Chlorür, $(C_5H_{11})_4NCl$, bildet palmzweigähnliche, zerfliessliche Blättchen; mit Platinchlorid vereinigt es sich zu einem in blassgelben Nadeln krystallisirenden Doppelsalz, $[(C_5H_{11})_4NCl]_2 . PtCl_4$. — Das Jodür ist schon oben beschrieben worden.

Das schwefelsaure Tetramylammonium krystallisirt in langen, haarartigen Fäden, das salpetersaure in dünnen, rhombischen Platten; das oxalsaure bildet grosse, zerfliessliche Tafeln (von intensiv bitterem Geschmack).

Basen, welche neben Amyl Methyl, resp. Aethyl enthalten.

Bei der Darstellung solcher Körper hat das Triäthylamin als Ausgangspunkt gedient. Wird dasselbe mit Jodamyl bei 100° digerirt, so vereinigen

sich beide nach einigen Tagen zu Amyltriäthylammoniumjodür[1]), $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NJ$, welches in wässeriger Lösung mit Silberoxyd behandelt unter Bildung von Jodsilber in die Base, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NOH$, das Amyltriäthylammoniumoxydhydrat, übergeht. Dieselbe hinterbleibt beim vorsichtigen Eindampfen als ein nicht krystallisirender Syrup.

Von den Salzen dieser Base bildet das chlorwasserstoffsaure zerfliessliche Blätter; die Verbindung desselben mit Platinchlorid, $\left[\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NCl\right]_2 . PtCl_4$, krystallisirt in prachtvollen gelben Nadeln. Das Jodür bildet fettglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, Nadeln. Das schwefelsaure Salz ist eine gummiartige Masse, während das salpetersaure in harten, luftbeständigen Nadeln von kühlendem Geschmack erhalten wird.

Amyldiäthylamin[2]), $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N$. Durch Erhitzen der obigen Ammoniumbase wird nicht, wie man erwarten könnte, Amylen und Wasser, sondern Aethylen und Wasser nach der folgenden Zersetzungsgleichung abgespalten:

$$(C_5H_{11})(C_2H_5)_3NOH = C_2H_4 + H_2O + \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Die so entstehende tertiäre Base, das Amyldiäthylamin, ist eine ölartige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und bitterem Geschmack, specifisch leichter, als Wasser. Der Siedepunkt derselben liegt bei 154°. (Berechnet man denselben aus dem des Diäthylamins 57,5°, indem man für jedes mehr eintretende CH_2 einen Zuwachs von 19° annimmt, so erhält man die Zahl 152,5°.)

Die Verbindungen dieser Base mit Salzsäure, Schwefel-, Salpeter- und Oxalsäure sind sämmtlich krystallisirbar, jedoch höchst zerfliesslich. Das Platindoppelsalz, $\left[\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ (C_2H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} NCl\right]_2 . PtCl_4$, bildet orangegelbe Nadeln.

Amylmethyldiäthylammoniumoxydhydrat[3]), $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ CH_3 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} NOH$.

Das Amyldiäthylamin vereinigt sich mit Jodmethyl unter lebhafter Wärmeentwickelung zu dem Jodür dieser Ammoniumbase. Man muss, um die Reaction zu mässigen, die Operation in einem mit aufsteigendem

1) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 78, 279.
2) Hofmann, a. a. O. S. 282.
3) Hofmann, a. a. O. S. 283.

Kühler versehenen Kolben vornehmen und das Jodmethyl tropfenweise zufliessen lassen. Durch Behandeln der wässerigen Lösung des so gewonnenen Jodürs mit Silberoxyd gelangt man zu der Ammoniumbase, deren wässerige Lösung schon beim Verdampfen Zersetzung erleidet. Ihre Salze mit Schwefel-, Salpeter- und Salz-säure krystallisiren. Letzteres bildet mit Platinchlorid ein gut charakterisirtes Doppelsalz.

Amylmethyläthylamin, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$, wird beim Erhitzen des Amylmethyldiäthylammoniumoxydhydrats erhalten, welches nach folgender Gleichung zerfällt:

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ CH_3 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} NOH = H_2O + C_2H_4 + \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

Diese Base ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch und aromatischem Geschmack, welches bei 135° siedet (19° niedriger, als das homologe Amyldiäthylamin, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N$). In Wasser ist dieselbe schwer löslich; sie bildet krystallisirende Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem Doppelsalz, das aus concentrirten Lösungen zuerst als Oel fällt, welches dann zu nadelförmigen Krystallen erstarrt.

Das Trimethylamin verhält sich gegen Jodamyl[1]) ganz analog dem Triäthylamin, jedoch fehlt die nähere Untersuchung der entsprechenden Verbindungen. Das durch Erhitzen beider Körper auf 160° erhaltene Product liefert mit alkoholischer Jodlösung das Trimethylamylammoniumtrijodid, $\left.\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} NJ . J_2$, welches dunkelbraune, rhombische Prismen bildet, die in Alkohol leicht, in Wasser gar nicht löslich sind. Sie zeigen in auffallender Weise Trichroismus.

Isoamylamin (Pseudoamylamin) isomer mit dem (Gährungs-) Amylamin.

Zusammensetzung: $C_5H_{13}N$.

Das Isoamylamin ist eine in Geruch und Geschmack dem Amylamin ähnliche Flüssigkeit, welche sich in Wasser unter Wärmeentwickelung leicht löst. Es besitzt einen tieferen Siedepunkt und geringeres specifisches Gewicht, als sein Isomeres, indem es bei 78,5° siedet und bei 0° eine Dichtigkeit von 0,755 hat.

[1]) H. Müller, Ann. Chem. Pharm. 108, 1 ff.

Diese primäre Base wurde von Wurtz[1]) aus dem Pseudamylharnstoff (über diesen s. substituirte Harnstoffe) erhalten. Man erhitzt diesen mit Kalilauge und festem Kali auf 150° in einer geschlossenen Röhre von schwer angreifbarem Glas. Die Bildung der Base erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N + 2KOH = COO_2K_2 + \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + NH_3.$$

Die entstandene leichte Flüssigkeit wird nach Destillation über Aetzbaryt mehrmals rectificirt.

Das Isoamylamin kann für sich bis auf 250° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; wird sein Dampf jedoch über erhitzten Aetzbaryt geleitet, so findet unter Erglühen partielle Zersetzung statt.

Durch Einwirkung von Brom auf die concentrirte wässerige Lösung der freien Base entsteht neben dem bromwasserstoffsauren Salz derselben ein dunkelgelbes, schweres Oel, welches die Zusammensetzung $C_5H_{12}BrN$ besitzt, also Monobromisoamylamin ist. Dasselbe kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden.

Die wenigen bekannt gewordenen Salze der Base scheinen in Wasser und Alkohol löslicher zu sein, als die des isomeren Amylamins. Das salzsaure Isoamylamin krystallisirt beim raschen Ausscheiden aus einer concentrirten alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen; verlangsamt man die Krystallisation, so bildet es, an der Luft matt werdende, Octaëder. Die Verbindung des Salzes mit Platinchlorid wird aus wässeriger Lösung in rothen, monoklinischen Krystallen erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. In demselben System krystallisirt das gelbe Goldchloriddoppelsalz.

Da das Isoamylamin unzweifelhaft dem einen der secundären Amylalkohole, dem sogenannten Amylenhydrat, entspricht, so kann man dasselbe als ein Methylamin auffassen, in welchem ein Atom Wasserstoff des Methyls durch Isopropyl, ein zweites Atom durch Methyl ersetzt ist, wie die Formel

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} C \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} C \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

zeigt.

Während sich Amylenhydrat leicht in Amylen und Wasser spaltet, ist ein analoges Zerfallen des Isoamylamins in Amylen und Ammoniak nicht beobachtet worden.

Secundäre, tertiäre Amine, sowie Ammoniumbasen, in welchen das Radical des Isoamylamins enthalten ist, sind noch nicht

[1]) Ann. Chem. Pharm. **142**, 359.

dargestellt worden. — Die Basen, welche dem normalen, dem eigentlichen Iso- und dem tertiären Amylalkohol entsprechen, sind ebenfalls noch unbekannt.

Basen, welche das Radical Hexyl (Caproyl), C_6H_{13}, enthalten.

Von den Basen, in welchen die höheren Radicale von der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{(2n+1)}$ auftreten, sind verhältnissmässig wenige dargestellt worden, und diese sind nur unvollkommen untersucht. Die Zahl der existenzfähigen Basen ist wegen der ausserordentlich mit der Complication des Radicals zunehmenden Anzahl der Isomeriefälle eine sehr grosse.

Hexylamin (Caproylamin).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_6H_{13} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Dasselbe kommt höchst wahrscheinlich im Knochenöl vor, in welchem ja auch niedrige Homologe der Base aufgefunden sind.

Das Hexylamin ist eine farblose, aromatisch und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche in Wasser ziemlich löslich ist, auch in Alkohol, Aether und Holzgeist sich leicht löst. Dasselbe siedet zwischen 125^0 und 128^0, sein specif. Gewicht beträgt bei 17^0 0,768.

Zur Darstellung erhitzt man Hexylchlorür, $C_6H_{13}Cl$, mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak [1]) auf 100^0 24 Stunden lang. Neben Salmiak bilden sich die salzsauren Salze von Hexyl-, Di- und Trihexylamin. Die zur Trockne verdampfte Lösung wird mit kochendem Alkohol behandelt, die weingeistige Lösung ebenfalls verdunstet, und der syrupartige Rückstand mit concentrirter Kalilauge zersetzt. Die ölförmig abgeschiedenen Basen werden nach der Entwässerung mittelst festen Aetzkalis der fractionirten Destillation unterworfen. Zwischen 125^0 und 130^0 geht die primäre, zwischen 190^0 und 195^0 die secundäre Base über. — Auch aus dem cyansauren Hexyl, welches durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Hexyljodür erhalten wird, entsteht beim Erhitzen mit Aetzkali wesentlich Hexylamin.

Das salzsaure Hexylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_{13} \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt in farblosen Blättern, seine Verbindung mit Platinchlorid in goldgelben Schuppen, welche in Wasser wenig, in heissem Alkohol leicht löslich sind. — Durch

[1]) Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chem. 1862, 411 u. 1863, 527.

Einwirkung von Jod-methyl oder -äthyl auf Hexylamin entstehen die jodwasserstoffsauren Salze von Basen, welche nicht näher beschrieben sind.

Das Dihexylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}N$, welches als Nebenproduct gewonnen wird (s. oben), ist eine Flüssigkeit, welche sich in Wasser schwerer löst, als das Hexylamin. Nähere Angaben über die Base und deren Verbindungen fehlen.

Das Trihexylamin (Tricaproylamin) entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Hexylchlorür mit Ammoniak (vergl. oben).

Früher hielt man die als Zersetzungsproduct des sauren schwefligsauren Oenantholammoniaks beobachtete Base für Trihexylamin, jedoch sprechen die Analysen, sowie die Entstehungsweise mehr für die Annahme, dass jene Base Trioenanthylamin gewesen ist (vergl. dieses S. 75).

Ueber die Constitution des in den obigen Hexylaminen enthaltenen Radicals Hexyl, C_6H_{13}, lässt sich vorläufig nichts Bestimmtes sagen.

Das dem secundären Hexylalkohol entsprechende Isohexylamin ist rein von Uppenkamp (Berl. chem. Ges. 8, 55) dargestellt worden. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf secundäres Jodhexyl und Zersetzung der entstandenen Salze mit Kali wird ein Gemenge von Aminbasen erhalten, deren niedrig siedende Fraction nach Hofmann's Methode durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und nachheriges Erwärmen mit Quecksilberchlorid in das Hexylsenföl übergeführt wird. Dasselbe liefert mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt reines schwefelsaures Hexylamin, aus welchem die Base durch Aetzkali und nachheriges Schütteln mit Aether freigemacht wird. Das Isohexylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H_2\end{matrix}\right\}N$ ist eine schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit von 0,7638 specif. Gew., siedet bei 116°. Seine salzsaure Verbindung krystallisirt in Blättern, bildet mit Platinchlorid in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, goldgelbe Blättchen des Doppelsalzes:

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4.$$

Heptylamin (Oenanthylamin).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_7H_{15}\\H_2\end{matrix}\right\}N.$

Das durch Einwirkung von Chlor auf das Heptan des Petroleums, C_7H_{16}, entstehende Heptylchlorür, $C_7H_{15}Cl$, liefert beim mehrtägigen Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak[1]) auf 120° wesentlich das chlor-

[1]) Petersen, Jahresber. d. Chem. 1861, 613 und Pelouze u. Cahours, daselbst 1863, 528.

wasserstoffsaure Salz des Heptylamins. Aus diesem wird die Base durch Aetzkali als ammoniakalisch riechendes Oel abgeschieden. Das Heptylamin siedet zwischen 145° und 147°. Nach der Siedepunktsdifferenz ist man berechtigt, das Heptylamin als wahres Homologes des Hexylamins (S. 73) aufzufassen.

Das salzsaure Heptylamin bildet weisse Schuppen, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Platinchloridverbindung, $\left(\left.\begin{matrix} C_7H_{15} \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$ krystallisirt aus heissem Wasser oder Alhohol in kleinen hellgelben Blättchen.

Triheptylamin (Trioenanthylamin).

Zusammensetzung: $(C_7H_{15})_3N$.

Das Triheptylamin [1]) ist ein im durchfallenden Lichte blassgelbes, im auffallenden grünlichgelbes Oel, leichter als Wasser, in diesem kaum löslich, es riecht aromatisch und reagirt stark alkalisch. An feuchter Luft bräunt es sich. Der Siedepunkt liegt bei etwa 260°.

Diese Base ist, wie schon erwähnt, anfangs für das Trihexylamin gehalten worden. Sie wurde durch Erhitzen des sauren schwefligsauren Oenantholammoniaks für sich (in einer Röhre auf 260° bis 270°) oder durch trockene Destillation desselben mit dem dreifachen Gewicht Kalikalk dargestellt. In letzterem Falle geht ausser einer wässerigen ammoniakalischen Flüssigkeit ein gelbes Oel über, welches mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron (zur Entfernung von Oenantholammoniak) gekocht und, nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen, im Wasserstoffstrom rectificirt wird. Nach Petersen findet die Bildung der Base ihre Erklärung in folgender Gleichung:

$$3\left(\left.\begin{matrix} C_7H_{13}O \\ NH_4 \end{matrix}\right\} SO_2\right) + 3\,CaO = 3\,SO_2O_2Ca + 2\,NH_3 + (C_7H_{15})_3N.$$

Die Salze der Base sind meist zerfliesslich und leicht veränderlich; einige sind nur als Oele oder Harze erhalten worden. Allein das salzsaure Triheptylamin-Platinchlorid, $\left[\left.\begin{matrix} (C_7H_{15})_3 \\ H \end{matrix}\right\} NCl\right]_2 . PtCl_4$, bildet beständige, seideglänzende, orangefarbige Blättchen, welche sich mit violetter Farbe in Wasser und Alkohol lösen.

Durch anhaltendes Erhitzen mit Jodäthyl vereinigt sich das Triheptylamin mit demselben zu einem rothen Oele, dem Aethyltriheptylammoniumjodür, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ (C_7H_{15})_3 \end{matrix}\right\} NJ$.

[1]) Petersen u. Gössmann, Jahresber. d. Chem. 1857, 388.

Octyl- (Capryl) Basen.

Octylamin[1] (Caprylamin).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_8H_{17} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung der einzigen bisher bekannten primären Base dient der aus dem Ricinusöl durch Aetzkali gewonnene Caprylalkohol (vergl. dies Lehrb. I, 330); das aus diesem erhaltene Jodür, $C_8H_{17}J$, wird mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre erhitzt. Das entstandene jodwasserstoffsaure Salz liefert mit Kali erhitzt Octylamin als ein farbloses Oel, welches schwach ammoniakalisch, ähnlich wie Champignons, riecht. Es ist leichter als Wasser, siedet zwischen 168 und 172° (nach der früheren Angabe Cahours' zwischen 172° und 175°; nach Squire[2]) bei 164°).

Salze des Octylamins. Das salzsaure Octylamin bildet zerfliessliche, perlmutterglänzende Tafeln, seine Verbindung mit Platinchlorid goldgelbe glänzende Lamellen, welche in heissem Wasser leicht löslich sind. Das Goldchloriddoppelsalz krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen. — Das jodwasserstoffsaure Octylamin wird aus der heiss gesättigten, weingeistigen Lösung in grossen, weissen Tafeln erhalten. — Auch das schwefelsaure, sowie das salpetersaure Salz krystallisiren. — Durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Base entsteht das nicht näher beschriebene Aethyloctylammoniumjodür, $\left.\begin{matrix} C_8H_{17} \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NJ$.

Trioctylamin ist durch 24stündiges Erhitzen von Octylbromür mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak erhalten, jedoch nicht näher untersucht worden.

Von den Basen, welche das Radical Nonyl oder Pelargyl, C_9H_{19}, enthalten, ist nur das Nonylamin[3]), $\left.\begin{matrix} C_9H_{19} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, aus dem Nonylchlorür mittelst weingeistigen Ammons dargestellt worden. Dasselbe ist ein in Wasser kaum lösliches, farbloses Fluidum von aromatisch-ammoniakalischem Geruch; es siedet zwischen 190° und 192°. Salze dieser Base sind nicht dargestellt.

Die Kenntniss der die nächst höheren Radicale enthaltenden Basen ist ausserordentlich gering. Die Bildung von Laurylamin[4]), $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{25} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$,

[1]) Cahours, Jahresber. d. Chem. 1854. 484, ferner Bouis, daselbst 1855, 526.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 92, 400.
[3]) Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chem. 1863, 529.
[4]) Pelouze u. Cahours, a. a. O. S. 530.

aus Laurylchlorür ist nachgewiesen. — Aus Cetyljodür, $C_{16}H_{33}J$, ist durch die Einwirkung trockenen Ammoniaks bei 150° Tricetylamin[1]), $(C_{16}H_{33})_3N$, neben Jodammonium erhalten worden. Diese Base ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei 39°, erstarrt bei 33° zu einer porösen, krystallinischen Masse. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether leicht löslich. Aus heissem Alkohol scheidet sie sich in feinen Nadeln aus.

Die Salze des Tricetylamins sind in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslich. Das salzsaure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln; seine Lösung scheidet beim Versetzen mit Platinchlorid einen gelben, pulverigen Niederschlag ab, das salzsaure Tricetylamin-Platinchlorid.

Cetylbasen, in denen noch andere sogenannte aromatische Radicale vorkommen, sind weiter unten beschrieben.

[1]) Fridau, Jahresber. d. Chem. 1851, 516 und 1852, 613.

Amine und Ammoniumbasen mit einwerthigen Radicalen von der allgemeinen Form: $C_nH_{(2n-1)}$.

Die Atomgruppen von der Zusammensetzung C_nH_{2n-1}, deren einfachster Repräsentant das Radical (CH) ist, können in organischen Verbindungen sowohl ein- als dreiwerthig auftreten. Mono-Amin- resp. -Ammoniumbasen existiren nur mit Radicalen der ersten Kategorie, wie ja überhaupt in den von einem Ammoniakmolecül sich ableitenden Basen nur einwerthige Radicale enthalten sind. — Basen, in welchen die Gruppe $(CH)'$ vorkommt, sind nicht bekannt. Cloëz[1]) glaubte in den durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethylenbromid erhaltenen Producten die bromwasserstoffsauren Salze der Basen $\left.\begin{matrix}(CH)\\H_2\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$ und $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$ entdeckt zu haben; er nannte dieselben Metheniak, Aetheniak und Propeniak. Die richtige Interpretation dieser Verbindungen verdanken wir Hofmann[2]), welcher nachwies, dass diese Basen Diamine sind, in denen ein, zwei und drei Aethylenradicale zwei, resp. vier und sechs Wasserstoffatome substituiren (vergl. weiter unten: Diamine).

Vinylbasen [Vinyl = $(C_2H_3)'$ syn. Aethenyl].

Die Existenz des Vinylamins, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, ist sehr fraglich[3]). Natanson[4]) glaubt bei der Einwirkung von concentrirtem, wässerigem Ammoniak auf Aethylenbromid ein Vinylammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_3\end{matrix}\right\}NOH$, erhalten zu haben, welches bei der Destillation in Wasser und Vinylamin zerfallen soll. Höchst wahrscheinlich ist die Betrach-

1) Jahresber. d. Chem. 1853, 468.
2) Jahresber. d. Chem. 1858, 343 und 1859, 384.
3) Vergl. Hofmann's Versuche: Berl. chem Ges. 8, 106.
4) Jahresber. d. Chem. 1854, 485.

tungsweise Hofmann's, nach welcher bei dieser Reaction Diamine entstehen, auch auf diesen Körper auszudehnen. Die sauerstoffhaltige Base wäre danach nichts anderes als ein Hydrat von Diäthylendiamin, welches wahrscheinlich noch mit einer anderen Base verunreinigt war. Auffallend ist das Verhalten des salpetrigsauren Vinylammoniums, welches beim Erwärmen Aldehyd, Wasser und Stickstoff liefert (nach Natanson):

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NONO = H_2O + N_2 + C_2H_4O.$$

Auch die anderen Salze zeigen die Neigung, mit Oxydationsmitteln behandelt, Aldehyd zu liefern.

Durch Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf Acetaldehyd oder auf dessen Ammoniakverbindung entsteht eine ganze Reihe von Basen, von denen einige zu den Vinylbasen gezählt werden können. Allerdings ist die Constitution keineswegs mit Sicherheit festgestellt.

Divinyloxyäthylidenamin[1]), $\left.\begin{matrix} (C_2H_3)_2 \\ (C_2H_4OH) \end{matrix}\right\} N$. Ueberlässt man ein Gemisch von Aldehyd mit überschüssigem, weingeistigem Ammoniak monatelang sich selbst, so färbt sich die Flüssigkeit orangefarben und nimmt Geruch nach festem Chlorcyan an. Man destillirt etwa $^5/_6$ des Inhalts ab; neben Alkohol, Acetal und Ammoniak gehen flüchtige Basen (welche vielleicht der Picolinreihe angehören) über. Im Rückstande ist das sogenannte Hydracetamid, $(C_2H_4)''_3N_2$ (Triäthylidendiamin?), enthalten, welches beim Verdunsten als zimmtbraune amorphe Masse zurückbleibt. Nach Waschen mit Aether und Erwärmen mit alkoholischem Kali (um Ammoniak zu verjagen) wird durch Einleiten von Kohlensäure das Kali als kohlensaures Salz abgeschieden und das Filtrat eingedunstet. Die so gereinigte Base liefert beim Kochen ihrer wässerigen Lösung die Base, $\left.\begin{matrix} (C_2H_3)_2 \\ (C_2H_4OH) \end{matrix}\right\} N$, unter Ammoniakentwicklung nach der Gleichung:

$$(C_2H_4)_3N_2 + H_2O = \left.\begin{matrix} (C_2H_3)_2 \\ (C_2H_4OH) \end{matrix}\right\} N + NH_3.$$

Dieselbe Base entsteht auch durch Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak bei 50° bis 60° nach der Gleichung:

$$2\,C_2H_4O + C_2H_7NO = 2\,H_2O + \left.\begin{matrix} C_2H_4OH \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Schiff nennt den Körper Oxytrialdin.

Die Base selbst ist im trockenen Zustande ein braungelbes Pulver, in Wasser sowie Alkohol leicht löslich, hygroskopisch. Die Salze sind ausserordentlich wenig charakteristisch, meist in Wasser lösliche, amorphe Niederschläge.

1) Schiff, Jahresber. d. Chem. 1867, 499 und 1868, 715.

Tetravinylammoniumoxydhydrat, $(C_2H_3)_4NOH$ [Syn. Tetraacetylammonium- (v. Babo[1]), Tetrellallylammonium-Oxydhydrat (Heintz u. Wislicenus[2])] Oxytetraldin (Schiff[3]).

Diese Verbindung entsteht beim Erhitzen von weingeistigem Aldehydammoniak auf 90° bis 100° nach der Gleichung (Schiff):

$$4\,C_2H_7NO = (C_2H_3)_4NOH + 3\,H_2O + 3\,NH_3.$$

Dieselbe Base ist von v. Babo, sowie von Heintz und Wislicenus durch Erhitzen von Aldehydammoniak für sich auf 120° (resp. 100°), erhalten worden. Sie wird auf gleiche Weise, wie das Oxytrialdin (s. oben) gereinigt; sie ist ebenfalls ein in Wasser leicht lösliches, gelbbraunes Pulver; mit Säuren bildet sie Salze, welche amorph sind.

Mit weit grösserer Sicherheit ist Vinyl in einigen Ammoniumverbindungen anzunehmen, deren Entstehung weiter oben erwähnt wurde; es sind dies die aus den Bromäthylammoniumverbindungen durch Silberoxyd erhaltenen Körper, das Vinyltrimethyl- und triäthylammoniumoxydhydrat.

Vinyltrimethylammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NOH$, entsteht aus Bromäthyltrimethylammoniumbromür (s. S. 45) durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Silberoxyd:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Br\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NBr + Ag_2O = 2\,AgBr + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NOH.$$

Das stark alkalische Filtrat enthält die in Wasser sehr leicht lösliche Base, welche wahrscheinlich mit dem aus Protagon entstehenden Neurin (s. S. 46) identisch ist. Die Untersuchung ihres Verhaltens beim Erhitzen kann zu interessanten Resultaten führen. Die zerfliessliche, bromwasserstoffsaure Verbindung bildet sich direct in wechselnden Mengen bei Darstellung des Bromäthyltrimethylammoniumbromürs, namentlich wenn zu lange erhitzt wird; ferner aus dem letzteren durch Einwirkung von Ammoniak oder Monaminen. Mit Salzsäure und Platinchlorid wird aus der freien Base ein in Octaëdern krystallisirendes, leicht in Wasser lösliches Doppelsalz, $\left[\left.\begin{matrix}C_2H_3\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NCl\right]_2 . PtCl_4$, gewonnen; auch das Goldchloridsalz, $\left[\left.\begin{matrix}C_2H_3\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NCl\right]_2 . AuCl_3$, krystallisirt.

Das oben Seite 45 erwähnte Bromäthyltriäthylammoniumbromür zeigt ein ganz analoges Verhalten, sowohl gegen Silberoxyd, welches

[1]) Jahresber. d. Chem. 1857, 388.
[2]) Daselbst 1858, 347.
[3]) Daselbst 1867, 499.

beide, als gegen Ammoniak, welches das eine Bromatom herausnimmt. Die Base, $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NOH$, sowie ihre Verbindungen sind nicht näher beschrieben.

Basen mit dem Radical Allyl $(C_3H_5)'$.

Diese Körper sind ungleich besser bekannt und erforscht, als die homologen Vinylbasen. Die primäre Base, das Allylamin, ist auf verschiedenen Wegen dargestellt worden.

Allylamin.

Zusammensetzung: $C_3H_7N = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Eigenschaften des Allylamins.

Das Allylamin ist ein dünnflüssiges Liquidum von penetrantem Ammoniakgeruch, welcher zugleich lauchartig ist und zu Thränen reizt. Es löst sich unter Wärmeentwickelung in Wasser, brennt mit leuchtender Flamme. Sein Siedepunkt liegt bei 58^0, sein specifisches Gewicht beträgt 0,864 (bei 15^0).

Am zweckmässigsten wird diese Base aus dem gewöhnlichen Senföl, $(C_3H_5)CSN$, gewonnen (vergl. dies Lehrb. I, 373), welches sowohl durch nascirenden Wasserstoff, als durch Behandlung mit Säuren in Allylamin umgewandelt wird. Im ersteren Falle [1]) lässt man das reine, von Cyanallyl befreite, Senföl in alkoholischer Lösung mit einem überschüssigen Gemisch von Zink und Salzsäure längere Zeit in Berührung. Die saure Flüssigkeit wird sodann durch Erwärmen von Alkohol befreit, mit Aetzkali übersättigt und direct der Destillation unterworfen. Die Base geht bei etwa 58^0 über. Die Reaction nimmt wesentlich den durch die folgende Gleichung ausgedrückten Verlauf:

$$(C_3H_5)CSN + 4H = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CH_2S.$$

Neben der Base entsteht also der Methylsulfaldehyd, CH_2S. Ein Theil des Senföls wird jedoch in anderer Weise zersetzt, wie man aus dem bei der Einwirkung auftretenden intensiven Schwefelwasserstoffgeruch schliessen kann. In dem entweichenden Gase ist gleichzeitig ein kohlenstoffhaltiger Körper (vermuthlich Grubengas) nachgewiesen worden, so dass höchst wahrscheinlich die secundäre Reaction sich im Sinne folgender Gleichung vollzieht:

[1]) Oeser, Ann. Chem. Pharm. **134**, 7, und Hofmann, Berl. chem. Ges. **1**, 178.

$$(C_3H_5)CSN + 8H = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + CH_4 + H_2S.$$

Am schnellsten und einfachsten gelingt die Darstellung des Allylamins aus dem Senföl mittelst concentrirter Schwefelsäure [1]). Beide Flüssigkeiten mischen sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung; bald beginnt eine lebhafte Reaction, begleitet von einer stürmischen Gasentwickelung. Nach Beendigung derselben ist im Rückstande reines schwefelsaures Allylamin, aus dem durch Alkalien die freie Base gewonnen wird. Das entweichende Gas ist reines Kohlenoxysulfid. Die Einwirkung der (sonst wasserentziehenden) Schwefelsäure besteht demnach in der Zuführung eines Wassermolecüls:

$$(C_3H_5)CSN + H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + CSO.$$

Verdünnte Säuren bewirken im geschlossenen Rohr mit Senföl erhitzt einen Zerfall desselben, in gleicher Weise Wasser; nur wirkt letzteres langsamer und erst bei höherer Temperatur. Der Process, bei welchem sich neben Allylamin Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bilden, verläuft nach folgender Gleichung [2]):

$$(C_3H_5)CSN + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + CO_2 + H_2S.$$

Endlich sei die Bildung des Allylamins aus der Verbindung des Senföls mit saurem schwefligsaurem Natron erwähnt, welche bei Destillation mit Kali die Base neben Ammoniak, Schwefelmetall und unterschwefligsaurem Natron liefert.

Das Allylamin kann auch aus dem (durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Jodallyl gewonnenen) cyansauren Allyläther [3]), $(C_3H_5)CON$, erhalten werden, welcher beim Erwärmen mit Kalilauge vorwiegend die primäre Base liefert. Die Reaction scheint in zwei Phasen zu verlaufen; in der ersten bildet sich Diallylharnstoff (Sinapolin), welcher dann in Allylamin umgewandelt wird im Sinne folgender Gleichungen:

$$2(C_3H_5)CON + 2KOH = COO_2K_2 + \left.\begin{matrix}CON\left\{\begin{matrix}H\\C_3H_5\end{matrix}\right.\\C_3H_5\\H\end{matrix}\right\} N$$

$$\left.\begin{matrix}CONH(C_3H_5)\\(C_3H_5)\\H\end{matrix}\right\} N + 2KOH = COO_2K_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N\right)$$

Die überdestillirende Base wird in Salzsäure aufgefangen; beim Versetzen dieser Lösung mit Platinchlorid entsteht ein gelber Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. Das Filtrat liefert beim Abdampfen tief orangerothe Nadeln von reinem salzsaurem Allylamin-Platinchlorid.

[1]) Hofmann, Berl. chem. Ges. **1**, 182.
[2]) Hofmann, a. a. O. 181.
[3]) Cahours und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **102**, 290.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Jodallyl [1]) bildet sich auch jodwasserstoffsaures Allylamin, vorwiegend jedoch entstehen die höher allylirten Verbindungen. — Kürzlich hat Brackebusch [2]) die Bildung von Allylamin aus Nitropropylen, $C_3H_5(NO_2)$, (welches durch Einwirkung von Bromallyl auf salpetrigsaures Silber gewonnen wird) durch nascirenden Wasserstoff nachgewiesen.

Chemisches Verhalten und Umwandlungen des Allylamins.

Das Allylamin fällt Thonerde-, Eisen- und Quecksilberoxyd-lösungen, auch Silber- und Kupfer-salze, wie das Ammoniak; die Niederschläge in beiden letzteren lösen sich im Ueberschuss der Base auf.

Die Einwirkung der Halogene Chlor, Brom und Jod ist noch unvollkommen studirt, jedoch ist nachgewiesen, dass Brom nicht ein Substitutions-, sondern ein Additions-product liefert. Das Allylamin verbindet sich mit zwei Atomen Brom zu einem Körper mit basischen Eigenschaften von der Zusammensetzung: $C_3H_7Br_2N$ [3]); wahrscheinlich ist derselbe ein Dibrompropylamin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5Br_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher derselbe durch nascirenden Wasserstoff in Allylamin zurückverwandelt wird.

Cyansäureäther vereinigen sich mit Allylamin zu disubstituirten Harnstoffen, z. B. liefert das cyansaure Allyl Diallylharnstoff etc. Entsprechend ist die Bildung geschwefelter Harnstoffe durch Addition von Senfölen zu der Base. (Gewöhnliches Senföl liefert Diallylschwefelharnstoff, syn. mit Allylthiosinamin.) Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff führt in bekannter Weise zu allylsulfocarbaminsaurem Allylamin, $CS\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}H\\C_3H_5\end{matrix}\right.\\SN\left\{\begin{matrix}H_3\\C_3H_6\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$, aus welchem durch Erhitzen mit Quecksilberchlorid leicht Senföl zu gewinnen ist. Endlich bewirkt Chloroform, bei Gegenwart von alkoholischem Kali mit Allylamin erhitzt, die Bildung des durch furchtbaren Geruch ausgezeichneten Allylcyanürs, C_3H_5NC.

Salze des Allylamins. Salzsaures Allylamin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, bildet zerfliessliche Nadeln, seine Verbindung mit Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, monoklinische, nadelförmige Krystalle oder Pris-

[1]) Cahours und Hofmann, a. a. O.
[2]) Berl. chem. Ges. 7, 226.
[3]) Vergl. L. Henry, Berl. chem. Ges. 8, 399.

men. Das schwefelsaure Allylamin, $SO_2O_2\left(\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2$, wird in federartigen luftbeständigen Krystallaggregaten erhalten.

Oxyallylamin, $\left.\begin{matrix}C_3H_4OH\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Das chlorwasserstoffsaure Salz einer Base von dieser Zusammensetzung entsteht neben anderen Verbindungen bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Dichlorhydrin des Glycerins, $C_3H_5Cl_2(OH)$. Diese Reaction, welche nach der früheren Annahme von Berthelot und de Luca[1]) einfach verläuft, ist eine höchst complicirte. Das von ihnen Glyceramin genannte Product, welchem sie die Formel, $\left.\begin{matrix}C_3H_5(OH)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, beilegten, wurde schon in diesem Lehrbuche I, 844, beschrieben, demselben jedoch nach seiner Entstehungsweise und den analytischen Daten die oben angenommene richtige Zusammensetzung zuerkannt. Nach den neuesten Untersuchungen von Claus und Nahmmacher[2]) bildet sich die salzsaure Verbindung neben einem Diaminsalz (s. weiter unten S. 98), wenn Dichlorhydrin mit alkoholischem Ammoniak, dessen Gehalt 1,5 Proc. nicht übersteigt, auf 105° erhitzt wird. Claus nennt das Product salzsaures Glycidamin und lässt unentschieden, ob dasselbe als Oxyallylaminsalz aufzufassen sei.

Die Entstehung des salzsauren Oxyallylamins wird leicht aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$C_3H_5Cl_2OH + 2NH_3 = H_4NCl + \left.\begin{matrix}C_3H_4OH\\H_3\end{matrix}\right\}NCl.$$

Die Trennung der beiden sich bildenden Salze (s. o.) ist dadurch möglich, dass die nach dem Abfiltriren vom Salmiak erhaltene Lösung, nachdem sie durch Stehen über Schwefelsäure von Ammoniak befreit ist, mit absolut wasserfreiem Aether gefällt wird. Zuerst scheiden sich kleine Mengen Salmiak, dann das salzsaure Diamin, zuletzt das Oxyallylaminsalz aus. Dasselbe bildet glänzende, weisse Nadeln.

Das Diallylamin, $\left.\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N$, ist bisher nicht in reinem Zustande erhalten worden; sein jodwasserstoffsaures Salz befindet sich unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf Jodallyl. — Dagegen sind einige mit basischen Eigenschaften begabte Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Diallylamins, $\left.\begin{matrix}(C_3H_4Cl)_2\\H\end{matrix}\right\}N$, und $\left.\begin{matrix}(C_3H_4Br)_2\\H\end{matrix}\right\}N$, untersucht, nämlich Dimonochlor- und Dimonobrom-allylamin, sowie das Di-dichlorallylamin, $\left.\begin{matrix}(C_3H_3Cl_2)_2\\H\end{matrix}\right\}N$.

[1]) Ann. Ch. Phys. [3] **48**, 318.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **167**, 29.

Dimonochlorallylamin, $\left.\begin{matrix}(C_3H_4Cl)_2\\H\end{matrix}\right\}N$ [1]). Die Base wird als schwere, ölige, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit erhalten, welche wegen partieller Zersetzung keinen constanten Siedepunkt zeigt; sie geht zwischen 185⁰ und 195⁰ über. Dieselbe ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur wenig löslich; dennoch werden durch eine wässerige Lösung Kupfer- und Silber-salze gefällt.

Die salzsaure Verbindung dieser Base entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Trichlorhydrin (Allyltrichlorid), $C_3H_5Cl_3$. Man erhitzt 1 Vol. des letzteren mit 8 Vol. gesättigten, alkoholischen Ammoniaks auf 130⁰ bis 140⁰ im geschlossenen Rohre. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$2(C_3H_5Cl_3) + NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_3H_4Cl)_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl + 3HCl.$$

Das überschüssige Ammoniak bildet mit der Salzsäure Salmiak. Nachdem letzterer abfiltrirt ist, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, und das in diesem gelöste Salz mit Aetzkali destillirt.

Durch Erhitzen der Base mit Jodäthyl entsteht jodwasserstoffsaures Dimonochlorallyläthylamin, aus welchem durch Aetzkali das Dimonochlorallyläthylamin, $\left.\begin{matrix}(C_3H_4Cl)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, als eine der ursprünglichen Base sehr ähnliche Flüssigkeit erhalten wird, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser kaum löslich ist und über 200⁰ unter theilweiser Zersetzung siedet. Ihre Salze sind höchst zerfliesslich.

Salze des Dimonochlorallylamins. Das chlorwasserstoffsaure Salz bildet zerfliessliche, in Alkohol, sowie Aetheralkohol lösliche Nadeln, welche bei etwa 100⁰ schmelzen. Seine ätheralkoholische Lösung giebt mit weingeistigem Platinchlorid versetzt einen schön gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $\left[\left.\begin{matrix}(C_3H_4Cl)_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl\right]_2 . PtCl_4$. Derselbe zersetzt sich beim Kochen seiner alkoholischen Lösung. Das schwefelsaure und oxalsaure Dimonochlorallylamin krystallisiren, da sie höchst zerfliesslich sind, nur schwierig.

Dimonobromallylamin, $\left.\begin{matrix}(C_3H_4Br)_2\\H\end{matrix}\right\}N$ [2]), bildet sich in entsprechender Weise aus Tribromallyl, $C_3H_5Br_3$, und weingeistigem Ammoniak. Man erhitzt nach Simpson 1 Vol. des ersteren mit 6 Vol. einer Lösung von Ammoniak in schwachem Alkohol 10 Stunden lang im Wasserbade. Nachdem Bromammonium abfiltrirt ist, wird mit Wasser die Base als schweres Oel ausgefällt. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser wird

[1]) Engler, Ann. Chem. Pharm. **142**, 81.
[2]) Simpson, Ann. Chem. Pharm. **109**, 362.

dasselbe in Salzsäure gelöst, das entstandene Salz mit Aether gewaschen und schliesslich aus diesem die Base mit Kali frei gemacht.

Das Dimonobromallylamin ist eine schwache Base, welche nur wenig alkalisch reagirt und sich in Wasser schwer löst. Silber- und Kupfersalze werden nicht gefällt. Der Siedepunkt ist nicht bestimmt.

Die Entstehung derselben Base aus Dibrompropylen [1]) (sogenanntem Dibromglycidäther), $C_3H_4Br_2$, ist nahe verwandt, wenn nicht identisch mit der aus Tribromallyl. Nach Simpson wird nämlich in der ersten Reactionsphase aus Tribromallyl Dibrompropylen gebildet. Der Verlauf der Reaction würde durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$C_3H_5Br_3 + H_3N = NH_4Br + C_3H_4Br_2.$$

$$2\,C_3H_4Br_2 + 3\,H_3N = 2\,NH_4Br + \left.\begin{matrix}(C_3H_4Br)_2\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Wird stärker erhitzt, so verliert das Dimonobromallylamin 2 Mol. Bromwasserstoff und geht in Picolin über [2]) (s. dieses).

Das chlorwasserstoffsaure Salz der Base, eine schwach gelbliche, zerfliessliche Krystallmasse, bildet mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz, $\left[\left.\begin{matrix}(C_3H_4Br)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}NCl\right]_2 . PtCl_4$, mit Quecksilberchlorid eine in langen Nadeln krystallisirende Verbindung: $\left.\begin{matrix}(C_3H_4Br)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}NCl . HgCl_2$. Durch Erhitzen der freien Base mit Jodäthyl entsteht das Salz $\left.\begin{matrix}(C_3H_4Br)_2\\ C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}NJ$, aus welchem durch Kali das Dimonobromallyläthylamin, $\left.\begin{matrix}(C_3H_4Br)_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, als lauchartig riechendes, brennend schmeckendes Oel gewonnen wird; dasselbe zeigt stärkere basische Eigenschaften, als das Dimonobromallylamin.

Di-dichlorallylamin (Tetrachlorallylamin), $\left.\begin{matrix}(C_3H_3Cl_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}N$ [3]), entsteht aus dem sogenannten Tetrachlorglycid, $C_3H_4Cl_4$, durch Erhitzen mit gesättigtem, alkoholischem Ammoniak auf 120°. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, zuerst bildet sich der Körper $C_3H_3Cl_3$ (Trichlorpropylen), und aus diesem durch weitere Einwirkung des Ammoniaks die chlorhaltige Base, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$C_3H_4Cl_4 + NH_3 = NH_4Cl + C_3H_3Cl_3.$$

$$2\,C_3H_3Cl_3 + 3\,NH_3 = 2\,NH_4Cl + \left.\begin{matrix}(C_3H_3Cl_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Nachdem der Röhreninhalt filtrirt und durch Erwärmen vom Alkohol befreit ist, wird durch Wasser die Base als Oel ausgeschieden und nach einigem Waschen in Salzsäure gelöst. Bei Destillation des Salzes

1) Reboul, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 232.
2) Baeyer, Berl. chem. Ges. 2, 398.
3) Pfeffer u. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 135, 363.

mit Natronlauge geht das Amin mit den Wasserdämpfen über. Dasselbe ist ein farbloses, stark alkalisches Oel, welches für sich bei circa 200^0 unter partieller Zersetzung siedet. — Aus den Lösungen ihrer Salze wird die Base durch Alkalien in weissen Flocken gefällt, welche sich bald zu einer öligen Flüssigkeit vereinigen.

Salze: Das salzsaure Didichlorallylamin, $\left.\begin{matrix}(C_3H_3Cl_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, seine Doppelverbindung mit Platinchlorid, $\left[\left.\begin{matrix}(C_3H_3Cl_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl\right]_2 . PtCl_4$, carmoisinrothe, sternförmig vereinigte Prismen. Das saure oxalsaure Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, aus Alkohol krystallisirt es in weissen Blättchen; das schwefelsaure krystallisirt nicht.

Die Thatsache, dass aus dem Diallylamin durch Substitution von vier Wasserstoffatomen durch das electronegative Chlor ein mit stark basischen Eigenschaften begabter Körper entsteht, ist bemerkenswerth; dass derselbe stark alkalische Reaction zeigt, während dieselbe in dem Dibromallylamin fast verschwunden ist, erscheint in hohem Grade auffallend.

Triallylamin, $(C_3H_5)_3N$, entsteht in Verbindung mit Jodwasserstoff neben anderen Jodüren bei der Einwirkung von Ammoniak auf Jodallyl, ist auf diesem Wege jedoch noch nicht rein erhalten worden. Am schnellsten dürfte die Reindarstellung durch Erhitzen des Tetrallylammoniumoxydhydrats (s. u.) gelingen. Die Base geht als Oel über, dessen Eigenschaften nicht näher untersucht sind. Die salzsaure Lösung desselben liefert mit Platinchlorid ein blassgelbes Doppelsalz von der Zusammensetzung: $\left[\left.\begin{matrix}(C_3H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}NCl\right]_2 . PtCl_4$.

Tetrallylammoniumoxydhydrat, $(C_3H_5)_4NOH$ [1]).

Das Jodür dieser Base ist das Hauptproduct der längeren Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Jodallyl. Die entstandene Krystallmasse wird in Wasser gelöst; durch Aetzkali fällt man sodann das Jodür aus, welches anfangs ein Oel bildet, dann krystallinisch erstarrt. Man kann die Verbindung dadurch reinigen, dass man das anhaftende Kali in kohlensaures Salz überführt und dann die Masse mit absolutem Alkohol behandelt, welcher nur das Jodür löst. Die Ammoniumbase selbst erhält man auf gewöhnlichem Wege durch Erwärmen der wässrigen Jodürlösung mit Silberoxyd; sie ist noch nicht völlig rein dargestellt, dagegen die Doppelverbindung ihres Chlorürs mit Platinchlorid: $[(C_3H_5)_4NCl]_2 . PtCl_4$ (blassgelber Niederschlag).

Das Verhalten der Base beim Erhitzen entspricht dem der früher beschriebenen analogen Verbindungen, indem die tertiäre Base, das Tri-

[1]) Cahours u. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 102, 305.

allylamin, entsteht. Welche Zersetzungsproducte ausserdem bei dieser Reaction auftreten, ist noch nicht festgestellt. Aller Wahrscheinlichkeit nach spaltet sich der Rest in Allylen und Wasser, so dass die Reaction nach der Gleichung:

$$(C_3H_5)_4NOH = (C_3H_5)_3N + C_3H_4 + H_2O$$

verlaufen wird.

Intermediäre, Allyl und Aethyl enthaltende Basen[1]).

Aus dem Allylamin sind durch Einwirkung von Jodäthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen im Wasserbade, die jodwasserstoffsauren Salze des Allyläthyl- und des Allyldiäthylamins dargestellt worden. Die durch Kali abgeschiedenen Basen lassen sich durch Destillation trennen. Das Allyläthylamin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, eine bei 83° bis 85° siedende, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, ist mit Piperidin, welches nach Cahours ebenfalls eine secundäre Base ist, isomer.

Das salzsaure Allyläthylamin krystallisirt in zerfliesslichen Blättchen, sein Platinchloriddoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, in monoklinischen Prismen, welche in Wasser fast unlöslich sind. Das schwefelsaure Salz bildet Tafeln, welche sich leicht in Wasser lösen.

Allyldiäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N$, ist eine ölige, zwischen 100° und 103° siedende Flüssigkeit, welche zu ihrer Lösung 20 Thle. Wasser von 18° bedarf; beim Erwärmen scheidet sich ein Theil der Base wieder aus. — Das salzsaure Allyldiäthylamin krystallisirt und giebt mit Platinchlorid eine röthliche Doppelverbindung, $\left[\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}NCl\right]_2 . PtCl_4$, welche nicht gut krystallisirt.

Die Kenntniss der Basen, welche dem Allyl homologe einwerthige Radicale (C_nH_{2n-1}) enthalten, ist noch ausserordentlich gering. Bei der Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf Butylenbromid, $C_4H_8Br_2$, entsteht neben Butylenbasen bromwasserstoffsaures Crotonylamin, $\left.\begin{matrix}C_4H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NBr$, aus welchem die freie Base noch nicht dargestellt ist (Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 515). Einen Körper von der Zu-

[1]) Rinne u. Fittig, Dissertation. Göttingen, 1871.

sammensetzung $C_5H_{11}N = \left.\begin{matrix}C_5H_9\\H_2\end{matrix}\right\} N$, hat Gal[1]) erhalten. Nach der Entstehungsweise ist diese Base als allylirtes Aethylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_3H_5)\\H_2\end{matrix}\right\} N$, aufzufassen. Dieselbe entsteht durch Reduction des Nitrokörpers, $C_5H_9(NO_2)$ (welcher durch Einwirkung von Jodallyl auf die Kaliumverbindung des Nitroäthans, $C_2H_4K(NO_2)$, erhalten ist), mittelst Zink und Salzsäure. Nach beendigter Reaction wird mit Natronlauge destillirt, die Base geht bei 85° über; sie ist in Alkohol und Wasser löslich. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein in gelben Schuppen krystallisirendes Doppelsalz. — Die freie Base reagirt heftig auf Schwefelkohlenstoff, ohne jedoch eine krystallisirende Verbindung zu liefern.

Das chlorwasserstoffsaure Salz einer mit der vorigen isomeren Base entsteht, wie schon oben, S. 67 erwähnt ist, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Amylglycolchlorhydrin. Das zuerst gebildete Oxyamylamin geht unter Verlust eines Molecüls Wasser in die Base Valerylamin (von Wurtz so genannt), $\left.\begin{matrix}(C_5H_9')\\H_2\end{matrix}\right\} N$, über. Die freie Base ist nicht beschrieben.

Isomer mit beiden Körpern sind Piperidin und Allyläthylamin; auch das salzsaure Neurin, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} NCl$, hat die gleiche Zusammensetzung, wie die entsprechenden Salze der vier genannten Basen.

Acetonamine [2]) (als Anhang zu den Monoaminbasen).

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton (sowohl in der Kälte, als Wärme) entstehen wesentlich drei Basen, das Diacetonamin, Triacetonamin und das aus diesem durch Wasserverlust resultirende Dehydrotriacetonamin.

Diacetonamin.

Zusammensetzung: $C_6H_{13}NO$.

Dasselbe bildet sich vorwiegend, wenn man Acetondämpfe einige Zeit mit Ammoniakgas, welches auf die Oberfläche von siedendem Aceton geleitet wird, in Berührung lässt; das so gewonnene Destillat wird mit mässig verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und sodann durch Erwärmen vom Aceton befreit; der Rückstand wird nebst dem Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus der Lösung erhält man beim Erkalten schwefelsaures

1) Berl. chem. Ges. **6**, 767.

2) W. Heintz, Ann. Chem. Pharm. **174**, 133. **175**, 252.

Diacetonamin, welches kalt mit Natronlauge zersetzt wird. Die freie Base wird der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen, die ätherische, durch Chlorcalcium entwässerte Lösung vorsichtig im Wasserstoffstrome verdunstet. — Das Diacetonamin bleibt als farblose, schnell sich bräunende, stark alkalische Flüssigkeit zurück, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, über 100^0 unter partieller Zersetzung und Bildung von Mesityloxyd [1]) überdestillirt. — Salzsaures Diacetonamin, $C_6H_{13}NOHCl$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz, $(C_6H_{13}NOHCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$, welches in orangegelben, schiefen, rhombischen Prismen erhalten wird.

Triacetonamin.

Zusammensetzung: $C_9H_{17}NO$
(wahrscheinlich secundäre Base).

Das Triacetonamin bildet farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei $39,6^0$ schmelzende, quadratische Tafeln, welche sich, über 100^0 erwärmt, zersetzen.

Diese Base entsteht am reichlichsten, wenn man Aceton, welches mit Ammoniakgas gesättigt ist, mehrere Stunden im geschlossenen Rohre auf 100^0 erhitzt. Das mit Salzsäure gesättigte Product wird nach Abdestilliren des Acetons zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und diese Lösung mit wenig Platinchlorid versetzt. Im Filtrat erhält man durch Zusatz von Aether und festem Platinchlorid wesentlich das Platinchloriddoppelsalz des Triacetonamins; das ihm beigemengte Salz des Diacetonamins bleibt beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge. Durch Zersetzen des ersteren mit Schwefelwasserstoff wird das salzsaure Triacetonamin, aus diesem die freie Base, in gleicher Weise wie das Diacetonamin, gewonnen.

Die salzsaure Verbindung krystallisirt aus Alkohol in kleinen, durchsichtigen Prismen, ihr Platindoppelsalz, $(C_9H_{17}NOHCl)_2 . PtCl_4 + 3H_2O$, in dunkelgoldgelben Nadeln [welche mit Städeler's Acetoninsalz (s. S. 98) identisch zu sein scheinen].

Die erste, durch Platinchlorid erhaltene Fällung (s. oben) besteht aus Platinsalmiak und dem Doppelsalz einer sauerstofffreien Base, des Dehydrotriacetonamins, dessen Formel $C_9H_{15}N$, bisher nur aus der Zusammensetzung des in schiefen, rhombischen Prismen krystallisirenden Platinchloriddoppelsalzes, $(C_9H_{15}NHCl)_2 . PtCl_4$, ermittelt ist.

[1]) Vergl. Heintz, Berl. chem. Ges. 8, 89. Das Mesityloxyd entsteht unter Austritt eines Molecüls Ammoniak nach der Gleichung:

$$C_6H_{13}NO = \underbrace{C_6H_{10}O}_{\text{Mesityloxyd}} + NH_3.$$

Die Entstehung der drei beschriebenen Basen wird durch folgende Gleichungen erläutert:

$$2\,C_3H_6O + NH_3 = H_2O + \underbrace{C_6H_{13}NO}_{\text{Diacetonamin}},$$

$$3\,C_3H_6O + NH_3 = 2\,H_2O + \underbrace{C_9H_{17}NO}_{\text{Triacetonamin}},$$

$$3\,C_3H_6O + NH_3 = 3\,H_2O + \underbrace{C_9H_{15}N}_{\text{Dehydrotriacetonamin}}.$$

Diamine und Diammoniumbasen.

Die wichtigsten und zugleich verhältnissmässig am besten erforschten Repräsentanten dieser Körperklasse sind die Aethylendiamine, zu deren Darstellung das Aethylen-bromid, resp. -chlorid als Ausgangspunkt gedient haben. Methylenbasen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Methylenjodid zu erhalten wären, sind noch nicht bekannt; dagegen sind Substitutionsproducte derselben mit aromatischen Radicalen dargestellt. — Einwerthige Radicale kommen in Diaminen nur neben zweiwerthigen vor. Letztere fehlen bei den gut charakterisirten Basen dieser Klasse nicht. Allerdings scheinen Diamine mit Atomgruppen von höherer Valenz zu existiren, jedoch ist ihre Zahl eine sehr beschränkte. Nach vielen seiner Reactionen kann man beispielsweise das Cyanamid als ein Diamin auffassen, in welchem der vierwerthige Kohlenstoff an die Stelle von vier Wasserstoffatomen in zwei Ammoniakmolecülen getreten ist: $\begin{matrix} H \\ C^{IV} \\ H \end{matrix} \begin{matrix} \} N. \\ \} N. \end{matrix}$

Die einfachste Betrachtungsweise über die Constitution der Diamine besteht darin, dieselben von zwei Molecülen Ammoniak abzuleiten, in denen der Wasserstoff zum Theil oder vollständig durch Radicale vertreten ist, und welche durch ein mehrwerthiges, in den bestbekannten Fällen zweiwerthiges Radical vereinigt werden. Im letzten Falle erklärt sich die Zweisäurigkeit der Basen wohl aus der gleichartigen Function beider Stickstoffatome.

Basen mit Radicalen der Reihe C_nH_{2n}.

Aethylen-diamine und -Ammoniumbasen.

Die Reaction, welche sich beim Erhitzen von alkoholischem Ammoniak mit Aethylen-bromid oder -chlorid vollzieht, ist eine äusserst complicirte. Einmal verläuft dieselbe analog der Einwirkung von Ammo-

niak auf die Jodide einwerthiger Radicale (z. B. Jodäthyl) unter Bildung der entsprechenden Salze von Mono-, Di- und Triäthylen-diamin, sowie Tetra-äthylenammonium; sodann entstehen aber auch die Brom-, resp. Chlorverbindungen von Tri- und Tetraminen, welche weiter unten abgehandelt sind. Die Gleichungen, nach welchen die zuerst genannten Salze entstehen, sind hier zusammengestellt:

$$C_2H_4Br_2 + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Br_2.$$

$$2(C_2H_4Br_2) + 4NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2Br_2 + 2NH_4Br.$$

$$3(C_2H_4Br_2) + 6NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\H_2\end{matrix}\right\} N_2Br_2 + 4NH_4Br.$$

$$4(C_2H_4Br_2) + 8NH_3 = (C_2H_4)_4\ N_2Br_2 + 6NH_4Br.$$

Aethylendiamin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$ [1]).

Das Aethylendiamin ist eine dickflüssige, in Wasser leicht lösliche Base, welche bei 117⁰ ohne Zersetzung siedet. Sie ist zweisäurig. Zur Darstellung wird Aethylenbromid mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak 12 Stunden lang auf 100⁰ erhitzt. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Bromammoniums wird die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aetzkali oder Silberoxyd destillirt und das zwischen 115⁰ und 130⁰ Uebergehende aufgefangen. — Hofmann [2]) hat mit bestem Erfolg zu Versuchen im Grossen die an Chloriden reichen, bei der Chloralfabrikation abfallenden Nebenproducte verwerthet. Während die niedrig siedenden Antheile reichliche Mengen Chloräthyl enthalten (vergl. S. 24), sind die zwischen 70⁰ und 100⁰ aufgefangenen Destillate reich an Aethylen- und Aethyliden-chlorid. Letzteres kommt nicht in Betracht, da es erst gegen 160⁰ von Ammoniak angegriffen wird. Nach Hofmann erhitzt man die obige Fraction in einem Autoclaven mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak 8 bis 10 Stunden lang auf 110⁰. Die vom Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Eindampfen von Alkohol und unzersetzten Chloriden befreit. In dem übrigbleibenden Syrup schiessen beim Erkalten Nadeln an, welche, aus Wasser umkrystallisirt und mit Alkohol gewaschen, reines salzsaures Aethylendiamin sind. Die braune Mutterlauge wird mit Aetznatron destillirt.

Die Base geht als Hydrat, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_4\end{matrix}\right\} N_2 . H_2O$, über, welchem das eine Molecül Wasser selbst durch häufige Destillation über wasserfreiem Baryt

1) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1858, 343 und 1859, 385.
2) Berl. chem. Ges. **4**, 666 und **5**, 240.

nicht entzogen werden kann. Durch wiederholte Behandlung mit Natrium gelangt man zu dem wasserfreien Aethylendiamin.

Nach Fairley (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 371) bildet sich salzsaures Aethylendiamin durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) auf Cyan nach der Gleichung:

$$\left\{\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\right. + 8\,H + 2\,HCl = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2.$$

Diese Bildungsweise würde ganz der des Methylamins aus Blausäure entsprechen, jedoch fehlen die genügenden Belege, um diese Reaction ausser Zweifel zu setzen.

Aethylendiaminhydrat, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 \,.\, H_2O$. Dasselbe besitzt einen Siedepunkt, welcher dem der wasserfreien Base nahe liegt. Im Dampfzustande unterliegt das Hydrat vollständiger Dissociation in Aethylendiamin und Wasser, so dass die Dampfdichte vier Volumen entspricht. Dieser Umstand veranlasste Cloëz, welcher das Hydrat in Händen hatte, demselben ein geringeres Atomgewicht beizulegen.

Chemisches Verhalten des Aethylendiamins. Wird eine concentrirte, alkoholische Lösung desselben mit Oxalsäureäther versetzt, so scheidet sich eine weisse, amorphe Masse von Aethylenoxamid, $C_2O_2N_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right.$, aus, während im Filtrat äthylenoxaminsaures Aethyl enthalten ist. — Durch Behandlung des Aethylendiamins mit Säurechloriden entstehen Diamide, z. B. Aethylendibenzoyldiamid bei Anwendung von Benzoylchlorid u. s. w. — Durch salpetrige Säure zerfällt Aethylendiamin unter Stickstoffentwickelung und Bildung von Oxalsäure, sowie anderen Producten (auch Aethylenoxyd tritt auf). — Schwefelkohlenstoff und Aethylendiamin vereinigen sich zu gleichen Molecülen und bilden den Körper $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 \,.\, CS_2$. Beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid oder einem anderen Metallsalz verliert derselbe Schwefelwasserstoff und geht in Aethylensulfoharnstoff über nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 \,.\, CS_2 = CSN_2H_2(C_2H_4) + H_2S.$$

Ein Aethylensenföl, dessen Bildung möglich gewesen wäre, entsteht also nicht.

Die Salze des Aethylendiamins krystallisiren nur zum Theil. Das salzsaure, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, wird in silberglänzenden, sehr langen Nadeln erhalten. — Das rhodanwasserstoffsaure Aethylendiamin,

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 \,.\, (CNSH)_2,$$

durch Sättigen der freien Base mit Rhodanwasserstoff dargestellt, kry-

stallisirt in durchsichtigen, an der Luft matt werdenden Prismen, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger, in Aether gar nicht löslich sind. Schon unterhalb des etwa bei 145° liegenden Schmelzpunktes zerfallen sie in Aethylensulfoharnstoff und Rhodanammonium.

In dem Aethylendiamin können zwei und auch die vier sogenannten typischen Wasserstoffatome durch Aethyl oder andere einwerthige Radicale ersetzt werden.

Aethylendiäthyldiamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, entsteht in Verbindung mit Jod- resp. Brom-wasserstoffsäure entweder durch Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylendiamin, oder von Aethylamin[2]) auf Aethylenbromid nach folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 + 2\,C_2H_5J = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2J_2.$$

$$C_2H_4Br_2 + 2\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2Br_2.$$

Wird das Reactionsproduct in wässeriger Lösung mit Silberoxyd destillirt, so geht das Hydrat der Base, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \,.\, H_2O$, über; dasselbe wird nach dem Eindunsten im Vacuum als stearinartige, ammoniakalisch riechende Masse erhalten, deren anomale Dampfdichte vollständige Dissociation in Wasser und Aethylendiäthyldiamin anzeigt. Die Entwässerung gelingt schon mit wasserfreiem Baryt, welcher von der dampfförmigen Verbindung genau die Hälfte absorbirt. Die wasserfreie Base ist ein unzersetzt flüchtiges, wasserhelles, ammoniakalisches Oel. Sie bildet gut krystallisirende Salze.

Aethylentetr äthyldiamin, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_4 \end{matrix}\right\} N_2$, entsteht in Verbindung mit Jod-, resp. Brom-wasserstoff durch Erhitzen von Aethylendiäthyldiamin (s. oben) mit Jodäthyl oder Einwirkung von Diäthylamin auf Aethylenbromid. Die durch Silberoxyd freigemachte Base oder deren Hydrat ist nicht näher untersucht. Durch weitere Behandlung derselben mit Jodäthyl entsteht Aethylenhexäthylammoniumjodid, welches mit Silberoxyd die nichtflüchtige Ammoniumbase $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_6 \end{matrix}\right\} N_2(OH)_2$, das Aethylenhexäthylammoniumoxydhydrat liefert.

[1]) Hofmann, Chem. Centr. 1860, S. 17 und Zeitschr. Chem. 1860, 650.

[2]) Cloëz hat auch Methyl- und Butyl-amin auf Aethylenbromid einwirken lassen, die erhaltenen Producte jedoch nicht näher beschrieben, auch falsch interpretirt (Jahresber. d. Chem. 1859, 384).

Diäthylendiamin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ [1]).

Das Bromid dieser Base bildet sich, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenbromid. Bei der Destillation des Reactionsproductes mit Kalihydrat oder Silberoxyd geht die Base bei etwa 170° über. Sie bildet ein Hydrat, welches krystallisirt und sich in Wasser und Alkohol löst. — Die Base scheint sich auch bei der Destillation von salpetersaurem Teträthylammonium zu bilden.

Das Diäthylendiamin kann mit 2, resp. 4 Molecülen Jodäthyl in Wechselwirkung treten. Diäthylendiäthyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$, erhält man in Verbindung mit Jodwasserstoff durch die erste Einwirkung von Jodäthyl auf die obige Base. Durch Destillation mit Silberoxyd gewinnt man die freie Base als eine bei 185° siedende Flüssigkeit. Wird dieselbe weiter mit Jodäthyl erhitzt, so entsteht Diäthylenteträthyldiammoniumjodid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}N_2J_2$, welches durch Behandlung mit Silberoxyd in das nichtflüchtige Diäthylenteträthyldiammoniumoxydhydrat,

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}N_2(OH)_2,$$

übergeführt wird. — Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylendiamin wird sofort Diäthylentetramethyldiammoniumjodid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\(C\,H_3)_4\end{matrix}\right\}N_2J_2$, erhalten, aus welchem durch Silberoxyd die Ammoniumbase, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\(C\,H_3)_4\end{matrix}\right\}N_2(OH)_2$, dargestellt werden kann.

Triäthylendiamin,

Zusammensetzung: $(C_2H_4)_3N_2$ [2]),

dessen Verbindung mit Bromwasserstoff auf oben (S. 93) bezeichnetem Wege entsteht, ist fast gar nicht bekannt. Es siedet gegen 210° und löst sich leicht in Wasser. Das von Cloëz (s. oben S. 78) beschriebene Propeniak war ohne Zweifel diese Base. Mit derselben isomer ist das von Schiff Hydracetamid genannte Diamin (vergl. S. 79).

Dass beim Erhitzen von Aethylenbromid mit Ammoniak auch Teträthylendiammoniumbromid, $(C_2H_4)_4N_2Br_2$, entsteht, ist nachgewiesen, jedoch ist das aus demselben mittelst Silberoxyd erhaltene Teträthylendiammoniumoxydhydrat nicht näher untersucht.

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1859, 385. [2]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1858, 343.

Propylendiamin[1]).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_3H_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$.

Dasselbe siedet bei 119⁰ bis 120⁰, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von 0,878 specif. Gew. (bei 15⁰). Auffallen muss der niedrige Siedepunkt, welcher den des Aethylendiamins nur um 3⁰ übersteigt. Die Base ist zweisäurig.

Zur Darstellung der Bromwasserstoffverbindung derselben dient das aus Glycerin dargestellte, oder das durch Absorption des Propylens [2]) mittelst Brom gewonnene Propylenbromid, $C_3H_6Br_2$, welches mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak in einem Digestor auf 100⁰ so lange (drei bis vier Tage) erhitzt wird, bis eine herausgenommene Probe auf Wasserzusatz kein Bromid ausscheidet. Nach Abfiltriren des Bromammoniums löst man in der Flüssigkeit überschüssiges Aetzkali auf und erhitzt, um Ammoniak und Alkohol zu verjagen. Dann steigt das Thermometer auf 120⁰, bei welcher Temperatur das Propylendiamin in Verbindung mit Wasser überdestillirt. Gegen 200⁰ folgen dann andere schwerflüssige Propylenbasen, welche noch nicht untersucht sind. — Zur Entwässerung des Hydrats muss man Natrium wiederholt anwenden.

Das Propylendiaminhydrat enthält auf 2 Mol. Diamin 1 Mol. Wasser, besitzt also die Formel $\left(\left.\begin{matrix} C_3H_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2\right)_2 . H_2O$. Dasselbe hat merkwürdigerweise denselben Siedepunkt (120⁰), wie die wasserfreie Base. Aus der Dampfdichte des Hydrats ergiebt sich vollkommene Dissociation (auf 6 Volumina).

Das salzsaure Propylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_3H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche zerfliesslich sind, auch leicht sich in Alkohol lösen; sie schmelzen über 100⁰. Durch Vermischen einer verdünnten Lösung mit Platinchlorid erhält man das Doppelsalz, $\left.\begin{matrix} C_3H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2 . PtCl_4$, in vierseitigen Tafeln. — Das brom-, sowie das jod-wasserstoffsaure Propylendiamin krystallisiren dem salzsauren sehr ähnlich; das salpetersaure ist unkrystallinisch.

Oxypropylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5OH \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$. Die salzsaure Verbindung eines so zusammengesetzten Diamins entsteht neben anderen Salzen (vergl.

[1]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 308. [2]) Dasselbe wird aus Amylalkohol dargestellt (vergl. dies Lehrb. I, 368).

S. 84) nach Claus[1]) durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dichlorhydrin. Die Trennung der beiden Hauptproducte ist schon oben angegeben.

Andere Propylenbasen sind nicht mit Sicherheit bekannt. Die von Staedeler aus dem Aceton mittelst Ammoniaks dargestellte Base, das Acetonin, könnte nach der Zusammensetzung als Tripropylendiamin, $(C_3H_6)_3N_2$, aufgefasst werden. Fittig gelang es nicht, diese Verbindung nach den Vorschriften Staedeler's zu gewinnen. Nach den Angaben des letzteren ist dieselbe einsäurig, nach Mulder's[2]) Untersuchungen zweisäurig.

Butylendiamin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_4H_8\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$.

Das chlorwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht nach Fairley[3]) aus dem Aethylencyanid durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) nach der Gleichung:

$$C_2H_4(CN)_2 + 8H + 2HCl = \left.\begin{matrix}C_4H_8\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2.$$

Nach Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wird das salzsaure Butylendiamin durch Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden, zerfliesslichen Krystallen erhalten. Durch Destillation mit Natronhydrat gewinnt man die gegen 140° siedende Base.

Diamine mit zweiwerthigen Radicalen der Form $C_nH_{(2n-2)}$

sind kaum bekannt. Zu diesen Körpern mag das Diallylidendioxyallyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_3H_4)_2\\(C_3H_4OH)_2\end{matrix}\right\} N_2$, gehören, welches bei längerem Stehen von Acrolein mit alkoholischem Ammoniak und Destillation der erhaltenen gelbbraunen Flüssigkeit entsteht nach der Gleichung:

$$4C_3H_4O + 2H_3N = 2H_2O + \left.\begin{matrix}(C_3H_4)_2\\(C_3H_4OH)_2\end{matrix}\right\} N_2.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **167**, S. 29. [2]) Ann. Chem. Pharm. **168**, 228. Ueber die aus Aceton entstehenden Basen vergl. S. 89. Wahrscheinlich ist das „Acetonin" mit dem Triacetonamin (s. S. 90) identisch. [3]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 371.

Anhang zu den Diaminen.

Monochloroxalmethylin [1]) und Monochloroxaläthylin [2]).

Die salzsauren Verbindungen dieser interessanten Körper entstehen durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Dimethyl-, resp. Diäthyloxamid, $C_2O_2(NHCH_3)_2$, resp. $C_2O_2(NHC_2H_5)_2$. Zur Beschleunigung der Reaction erwärmt man gelinde und destillirt sodann das entstandene Phosphoroxychlorid ab. In Wechselwirkung treten 2 Mol. PCl_5 und 1 Mol. des resp. Amids. Wahrscheinlich entstehen vorübergehend die Verbindungen $\begin{cases} CCl_2NH(CH_3) \\ CCl_2NH(CH_3) \end{cases}$, resp. $\begin{matrix} CCl_2NH(C_2H_5) \\ CCl_2NH(C_2H_5) \end{matrix}$, welche sodann unter Verlust von 3 Mol. Salzsäure in $C_4H_5ClN_2$, resp. $C_6H_9ClN_2$, übergehen. Beide Verbindungen sind starke, einsäurige, tertiäre Basen.

Das Monochloroxalmethylin, $C_4H_5ClN_2$, ist eine wasserhelle, dicke, bei 204° bis 205° siedende Flüssigkeit, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, seine Verbindung mit Salzsäure, $C_4H_5ClN_2HCl$, bildet leicht lösliche Krystalle. Mit Jodmethyl vereinigt sich die freie Base zu dem in weissen Nadeln krystallisirenden Jodür, $C_4H_5Cl(CH_3)N_2J$, welches sich leicht mit Jod oder Brom verbindet.

Monochloroxaläthylin, $C_6H_9ClN_2$, eine ölige, klare, brennbare Flüssigkeit von narkotischem Geruch, siedet bei 217° bis 218°, erstarrt in einer Kältemischung zu schönen Krystallen. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, auch Wasser löslich, löst sich jedoch in kaltem leichter, als in warmem (ähnlich wie Coniin). — Salzsaures Monochloroxaläthylin, $C_6H_9ClN_2HCl$, krystallisirt mit Wasser in Prismen und bildet mit Platinchlorid ein gut charakterisirtes Doppelsalz. Saures oxalsaures Monochloroxaläthylin, $C_6H_9ClN_2C_2O_4H_2$, wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether in weissen Nadeln abgeschieden. —

Die freie Base bildet mit salpetersaurem Silber, sowie Quecksilberchlorid schön krystallisirende Verbindungen. Sie vereinigt sich mit Jodmethyl, resp. -äthyl, sowie Bromäthyl unter lebhafter Wärmeentwickelung zu krystallisirenden Verbindungen. Aus dem Jodür, $C_6H_9Cl(CH_3)N_2J$, wird mittelst Silberoxyds eine Ammoniumbase, $C_6H_9Cl(CH_3)N_2(OH)$, als alkalische Flüssigkeit erhalten, welche mit Säuren zerfliessliche Salze bildet.

Methenyldiamin, $\left.\begin{matrix} (CH)''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ [3]). Die Base selbst ist nicht in freiem Zustande rein dargestellt; die Acetylverbindung derselben entsteht durch

[1]) Wallach u. Böhringer, Berl. chem. Ges. 7, 1782. [2]) Wallach, daselbst 7, 326. [3]) Wichelhaus, Berl. chem. Ges. 3, 2.

Einwirkung von Orthoameisensäureäther auf Acetamid in geschlossenem Rohr bei 180° neben Alkohol; gleichzeitig scheint sich aber auch die freie Base zu bilden. Folgende Gleichungen erläutern den doppelten Verlauf der Reaction:

$$\text{I.}\quad CH(OC_2H_5)_3 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N = 3\,C_2H_5OH + \underbrace{CH_2(C_2H_3O)_2N_2}_{\text{Acetylverbindung}}.$$

$$\text{II.}\quad CH(OC_2H_5)_3 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N = 2\,CH_3COOC_2H_5 + C_2H_5OH + \underbrace{CH_4N_2}_{\text{frei Base}}.$$

Daraus folgt, dass man auf 2 Mol. Acetamid 1 Mol. des Aethers anzuwenden hat. Das Methenyldiacetyldiamin scheidet sich in weissen, würfelförmigen Krystallen aus, während in dem alkalischen Filtrat die freie Base enthalten ist. Neutralisirt man dasselbe mit Salzsäure und versetzt mit Platinchlorid, so erhält man in goldgelben Krystallen das salzsaure Methenyldiamin-Platinchlorid, $\left.\begin{matrix}CH\\H_5\end{matrix}\right\}N_2Cl_2\,.\,PtCl_4$. Aus der Zusammensetzung dieses Doppelalzes geht hervor, dass die Base zweisäurig ist. — Die Acetylverbindung geht beim Erwärmen mit Wasser durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser in essigsaures Methenyldiamin über.

Als Methenyloxydiamin, $\left.\begin{matrix}(CH)'''\\OH\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, kann das dem Harnstoff isomere Isuretin [1]) betrachtet werden, welches durch Vereinigung von Hydroxylamin mit Cyanwasserstoffsäure entsteht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\OH\end{matrix}\right\}N + HCN = \left.\begin{matrix}(CH)'''\\OH\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Das Isuretin krystallisirt in Rhomben oder dem Harnstoff ähnlichen Prismen, welche leicht mit stark alkalischer Reaction in Wasser, schwierig in kaltem Alkohol, in Aether kaum löslich sind; es schmilzt bei 104° bis 105° unter partieller Zersetzung, welche bei höherer Temperatur unter Bildung von kohlensaurem Ammoniak und Ammelid stürmisch verläuft. Das Isuretin ist eine einsäurige Base, deren Salze gut krystallisiren. Salzsaures Isuretin, $\left.\begin{matrix}CH\\OH\\H_3\end{matrix}\right\}N_2Cl$, bildet zerfliessliche rhombische Tafeln; das in Wasser leicht, in Alkohol

[1]) Lossen u. Schifferdecker, Ann. Chem. Pharm. 166, 295.

fast gar nicht lösliche schwefelsaure Salz, $\left(\begin{matrix} CH \\ OH \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 \Big)_2 SO_4$, krystallisirt in Nadeln, saures oxalsaures Isuretin in flachen Prismen.

Die kochende wässerige Lösung des Isuretins zersetzt sich unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure, Stickstoff und kleinen Mengen Harnstoff, Biuret, sowie Guanidin; beim Erhitzen der Base mit verdünnter Schwefelsäure entsteht neben Ameisensäure schwefelsaures Ammoniak und Hydroxylamin.

Das von Strecker[1]) beschriebene, durch Erhitzen von salzsaurem Acetamid dargestellte Acetdiamin, $\left.\begin{matrix} (C_2H_3)''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$, würde dem Methenyldiamin homolog sein, jedoch ist seine Existenz nach Versuchen Tawildarow's[2]) in Frage gestellt.

Triamine mit dem Radical Aethylen[3]).

Wie oben schon erwähnt, entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenbromid ausser Diaminen auch solche Verbindungen, welche sich von 3, resp. 4 Mol. Ammoniak ableiten lassen, sogenannte Triamine und Tetramine[4]). Fasst man sie in dieser Weise auf, so muss die Annahme gemacht werden, dass der Zusammenhang der Molecüle durch die zweiwerthigen Aethylenradicale bewirkt wird. Aus diesem Grunde ist ein Monoäthylentriamin oder ein Diäthylentetramin undenkbar, da ein Zusammenhalt von 3, resp. 4 Mol. Ammoniak durch 1, resp. 2 Atome des zweiwerthigen Aethylens nicht möglich ist.

Die Aethylentriamine zeigen in Bezug auf ihre Fähigkeit, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden, bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten, einige von ihnen sind im Stande, sowohl 1, als auch 2 und 3 Mol. einbasischer Säuren zu binden. Bekannt sind das Diäthylentriamin und das Triäthylentriamin, sowie einige äthylirte Derivate derselben. Jene beiden sind in dem zwischen 200° und 250° durch Erhitzen der aus Aethylenbromid und Ammoniak erhaltenen Bromide mit

[1]) Ann. Chem. Pharm. 103, 328. [2]) Berl. chem. Ges. 5, 477. [3]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1860, 344 und 1861, 513 ff.

[4]) Auch die Annahme ist zulässig, jedoch unbewiesen, dass diese Verbindungen Di- oder Mono-amine sind, welche stickstoffhaltige Radicale enthalten: z. B. $\left.\begin{matrix} C_2H_4(NH_2) \\ C_2H_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ oder: $\left.\begin{matrix} C_2H_4(NH_2) \\ C_2H_4(NH_2) \\ H \end{matrix}\right\} N$, beide isomer mit dem sogenannten Diäthylentriamin.

Kalihydrat gewonnenen Destillate enthalten; durch Fractioniren können sie nicht getrennt werden. Die Scheidung gelingt mit Hülfe der Platinchlorid-doppelsalze. Aus der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung scheidet sich beim Eindunsten zuerst das salzsaure Diäthylentriamin-Platinchlorid, $2\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\H_5\end{matrix}\right\}N_3\,.\,3HCl\right].\,3PtCl_4$, in goldgelben Nadeln ab, zuletzt ein Doppelsalz des Triäthylentriamins. Aus beiden Verbindungen werden durch Kali die freien Basen gewonnen.

Diäthylentriamin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\H_5\end{matrix}\right\}N_3$.

Dasselbe ist eine bei etwa 208° unter partieller Zersetzung siedende, in Alkohol und Wasser lösliche Flüssigkeit. Mit überschüssiger Chlor-, Brom- oder Jod-wasserstoffsäure vereinigt sie sich zu normalen Salzen, z. B. $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\H_5\end{matrix}\right\}N_3\,.\,3HCl$. Die Doppelverbindung mit Platinchlorid (s. oben) kann nicht, ohne sich zu zersetzen, umkrystallisirt werden.

Triäthylentriamin, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$, ist eine ölige Flüssigkeit, welche gegen 216° siedet und sich dabei theilweise zersetzt. Dasselbe hat die Neigung, ungesättigte Salze zu bilden; die normalen, mit 3 Mol. Säure, bestehen zwar und krystallisiren, jedoch nur bei Anwendung eines Ueberschusses der betreffenden Säure. Ist die Lösung der Base z. B. in Salzsäure schwach sauer, so bildet sich das Salz, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3\,.\,2HCl$; fügt man zu diesem von der freien Base, so wird endlich ein Salz mit einem Molecül HCl erhalten. Von Doppelsalzen sind zwei mit Platinchlorid und ein normal zusammengesetztes mit Goldchlorid dargestellt. Die Verbindung $\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3\,.\,HCl\right]_2.\,PtCl_4$ krystallisirt in grossen Prismen, das andere Doppelsalz, $2\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3\,.\,3HCl\right].\,3PtCl_4$, in langen goldgelben Nadeln. Das salzsaure Triäthylentriamin-Goldchlorid, $\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3\,.\,3HCl\right].\,3AuCl_3$, bildet gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Blättchen, deren wässerige Lösung beim Kochen unter Ausscheidung von Gold sich zersetzt.

Bromwasserstoffsalze von Triaminen, in welchen 2 oder 3 Wasserstoffatome durch Aethyl vertreten sind, bilden sich neben analog zusammengesetzten Diaminen (vergl. S. 95) bei Einwirkung von Aethylamin auf Aethylenbromid. Die freien Basen sind in dem durch Erhitzen des Reactionsproductes mit Aetzkali gewonnenen Destillate enthalten. Dar-

gestellt sind die folgenden Verbindungen: Diäthylendiäthyltriamin, Diäthylentriäthyltriamin und Triäthylentriäthyltriamin. Das erstere, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\(C_2H_5)_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$, ist in der über 200⁰ siedenden Fraction des erwähnten Destillates enthalten; seine salzsaure Verbindung ist in Alkohol, sowie in Aether unlöslich und kann daher leicht rein dargestellt werden; sie besitzt die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3 \,.\, 3\,HCl$. Durch Neutralisiren der Base mit Jodwasserstoff entsteht das Salz mit 2 Mol. HJ, bei Anwendung eines Ueberschusses das normale mit 3 Mol. HJ. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\(C_2H_5)_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_3 \,.\, 3\,NO_2OH$, krystallisirt in rechtwinkligen Tafeln.

Die beiden anderen Triamine (s. oben) befinden sich in dem zwischen 220⁰ und 250⁰ übergehenden Destillate; sie können mit Hülfe der verschieden löslichen Platinchloriddoppelsalze getrennt werden. Das salzsaure Diäthylentriäthyltriamin-Platinchlorid,

$$2\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\(C_2H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3\ 3\,HCl\right] . \ 3\,PtCl_4,$$

ist schwerer in Wasser löslich, als das Doppelsalz der anderen Base, das salzsaure Triäthylentriäthyltriamin-Platinchlorid,

$$2\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}N_3\ .\ 3\,HCl\right] . \ 3\,PtCl_4.$$

Das Diäthylentriäthyltriamin selbst ist ein über 220⁰ siedendes, ätzend schmeckendes Oel, welches sich in Wasser leicht löst. Das Triäthylentriäthyltriamin ist demselben sehr ähnlich. Von beiden Basen sind nur gesättigte Salze dargestellt.

Bei längerer Berührung von Aethylenbromid mit alkoholischem Ammoniak scheidet sich neben Bromammonium eine amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliche Masse ab, deren Zusammensetzung schwankt. Nach Hofmann[1]) lässt sich dieselbe als Verbindung von Teträthylentriamin, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_4\\H\end{matrix}\right\}N_3$, mit 1, resp. 2 oder 3 Mol. Bromwasserstoff betrachten. Vielleicht ist der Körper ein Salz eines höheren Amins von unbekannter Anzahl Stickstoffatome.

[1]) Berl. chem. Ges. 3, 762.

Scheinbare Triamine mit dreiwerthigen Radicalen $C_n H_{(2n-1)}$.

Das Kyanmethin, $(C_2H_3)_3N_3$, sowie das homologe Kyanäthin (S. 106), $(C_3H_5)_3N_3$, können als Triamine aufgefasst werden, in welchen die 9, den 3 Stickstoffatomen zukommenden Affinitäten durch 3 dreiwerthige Radicale vertreten sind. Diese zuerst von Hofmann angedeutete Betrachtungsweise kann und darf nur als eine vorläufige gelten, da durch sie nicht erklärt wird, weshalb das Kyanmethin und Kyanäthin einsäurige Basen sind.

Kyanmethin [1]).

Zusammensetzung: $(C_2H_3)_3N_3$.

Wie das 1848 von Frankland und Kolbe entdeckte Kyanäthin aus dem Propionitril, mit dem es polymer ist, gewonnen wurde, so ist aus dem Acetonitril durch Einwirkung von Natrium das Kyanmethin dargestellt worden. Dasselbe, ohne Krystallwasser in monoklinischen Prismen krystallisirend, ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether weniger löslich; es schmeckt, ähnlich dem Chinin, bitter, sein Dampf wirkt hustenreizend. Es schmilzt zwischen 180⁰ und 181⁰, sublimirt unzersetzt in feinen weissen Nadeln.

Zur Darstellung desselben lässt man in einer trockenen, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte zu fein geschnittenem Natrium Acetonitril, anfangs langsam, zutropfen. Bei der ersten heftigen Reaction entweicht ein Gas (wahrscheinlich Dimethyl); sodann lässt man das übrige Acetonitril zufliessen und erwärmt im Wasserbade. Nach Beendigung der Reaction destillirt man den Ueberschuss des Nitrils ab. Der Rückstand, eine feste gelbliche Masse, welche reichlich Cyannatrium enthält, wird in heissem Wasser gelöst; beim Eindampfen dieser Lösung scheidet sich die Base aus, wird durch Thierkohle entfärbt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Entstehung des Kyanmethins kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$8(C_2H_3N) + 2Na = 2Na(CN) + C_2H_6 + 2[(C_2H_3)_3N_3].$$

In der That findet sich in dem Reactionsproduct die nach dieser Gleichung berechnete Menge NaCN.

Das Kyanmethin ist in hohem Grade beständig; es kann mit Kali, ohne Zersetzung zu erleiden, geschmolzen werden. Mit Wasser auf 180⁰

[1]) Bayer, Berl. chem. Ges. 2, 319 und 4, 176.

erhitzt, zerfällt es partiell in Ammoniak und Essigsäure; in gleicher Weise, nur schwieriger, wirkt Jodwasserstoff. — Das Kyanmethin ist eine einsäurige Base.

Salze des Kyanmethins. Das salzsaure Kyanmethin, $(C_2H_3)_3N_3 . HCl$, durch Sättigen der Base mit Salzsäure erhalten, bildet luftbeständige, in Alkohol schwer, in Wasser leicht lösliche, büschelförmig gruppirte Nadeln, welche, ohne vorher zu schmelzen, zwischen 200^0 und 250^0 unter partieller Zersetzung sublimiren. Platinchlorid erzeugt in concentrirter Lösung des Salzes einen gelben, pulverigen Niederschlag, welcher in heissem Wasser gelöst, in langen Nadeln erhalten wird; sie besitzen die Zusammensetzung $[(C_2H_3)_3N_3HCl]_2 . PtCl_4$.

Das bromwasserstoffsaure Kyanmethin krystallisirt wie das salzsaure; das jodwasserstoffsaure bildet triklinische, stumpfe, gelbliche Prismen, welche dem Gyps ähnlich sind.

Das salpetersaure Kyanmethin, $(C_2H_3)_3N_3 . NO_2OH$, durch Sättigen der Base mit verdünnter Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in büschelförmig gruppirten, schief zugespitzten, glänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. — Das neutrale, schwefelsaure Kyanmethin krystallisirt schwierig, leichter erhält man durch überschüssige Säure ein saures Salz, $(C_2H_3)_3N_3 . SO_2(OH)_2 + SO_2(OH)_2$, in gelblichen Krystallen. — Neutrales oxalsaures Kyanmethin, $(C_2H_3)_3N_3 . C_2O_2(OH)_2 + 2H_2O$, bildet weisse Nadeln, welche bei 222^0 schmelzen und sich unter Gasentwickelung zersetzen; dabei sublimirt Kyanmethin. — Das essigsaure Kyanmethin krystallisirt schwer; es geht beim Eindampfen in ein basisches Salz über.

Jodadditionsproducte. Das Kyanmethin vermag sich direct mit einem Molecül Jod zu vereinigen. Man versetzt die wässerige Lösung der Base mit alkoholischer Jodlösung in kleinen Portionen und rührt gut um. Während des Zusatzes scheiden sich dunkelrothe Kryställchen ab, welche, mit wenig Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet, die Zusammensetzung: $(C_2H_3)_3N_3 . J_2$ haben. An der Luft verliert die Verbindung allmälig Jod. Im auffallenden Licht sind die Krystalle roth, im durchfallenden gelb; sie sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser wird alles Jod entfernt.

Auch das jodwasserstoffsaure Kyanmethin verbindet sich mit einem, und sogar zwei Molecülen Jod. Das Dijodid, $(C_2H_3)_3N_3 . HJ . J_2$, wird durch vorsichtigen Zusatz von Jodtinctur in violetten, im durchfallenden Licht orangegelben Krystallen erhalten. Durch Kochen mit Wasser wird jodwasserstoffsaures Kyanmethin regenerirt. — Durch weitere Behandlung des Dijodids mit Jodtinctur wird ein zweites Molecül Jod aufgenommen, das entstehende Tetrajodid, $(C_3H_3)_3N_3 . HJ . J_4$, krystallisirt in dunkelblauen Prismen. Die sehr unbeständige Verbindung ist noch nicht rein dargestellt worden.

Substitutionsproducte des Kyanmethins.

Chlorkyanmethin, $(C_6H_8Cl)N_3$. Chlor wird von einer wässerigen Kyanmethinlösung stark absorbirt. Salzsaures Kyanmethin bildet sich neben dem Substitutionsproduct. Nach kurzem Durchleiten von Chlor sättigt man mit Kalilauge; feine weisse Nadeln scheiden sich aus. Zuweilen tritt Ammoniak auf, welches von einer tiefer gehenden Zersetzung herrührt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildet der Körper lange vierseitige Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_8ClN_3 + 3H_2O$. Sie verlieren an der Luft Wasser und werden undurchsichtig. In heissem Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich. Sie schmelzen ohne Zersetzung bei 165⁰. Durch Natriumamalgam wird Kyanmethin regenerirt.

Das Chlorkyanmethin ist, wie das Kyanmethin, eine einsäurige Base. Die salzsaure Verbindung, $C_6H_8ClN_3 . HCl + H_2O$, krystallisirt in schiefen Prismen, das Platinchloriddoppelsalz $(C_6H_8ClN_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, in morgenrothen Pyramiden. Auch das schwefelsaure Chlorkyanmethin krystallisirt gut. Das Chlorkyanmethin vereinigt sich mit einem Molecül Jod, J_2, zu einem in ziegelrothen Prismen krystallisirenden Dijodid.

Wirkt Chlor länger auf Kyanmethin ein, so geht die Zersetzung tiefer. Ausser Salzsäure bilden sich Ammoniak, Essig- und Chloressigsäure.

Bromkyanmethin, $C_6H_8BrN_3 + 3H_2O$, entsteht durch Zusatz von Brom in alkoholischer Lösung zu wässerigem Kyanmethin. Man unterbricht die Operation, wenn die Entfärbung nicht mehr rasch erfolgt. Nach dem Sättigen mit Kali fällt das Product aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vierseitige Nadeln (Schmelzpunkt 141⁰ bis 142⁰) bildet.

Kyanäthin[1]).

Zusammensetzung: $C_9H_{15}N_3 = (C_3H_5)_3N_3$.

Diese, wie das Kyanmethin, einsäurige Base entsteht in gleicher Weise aus Propionitril, C_2H_5CN, welches dem Acetonitril homolog ist, durch Einwirkung von Kalium (oder Natrium). Man lässt das Nitril auf Kalium tropfen [2]); unter lebhafter Reaction entweicht Dimethyl. Der zähe,

1) Frankland u. Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 65, 269. Vergl. auch dies Lehrb. I, 193. 2) Verfährt man umgekehrt, so scheint sich kein Kyanäthin zu bilden.

gelbliche Rückstand, welcher Cyankalium enthält, wird in heissem Wasser gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Kyanäthin in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Es ist in kaltem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Die Lösung reagirt schwach alkalisch. Der Körper schmilzt bei 190^0, siedet bei 280^0 unter theilweiser Zersetzung. Wie das Kyanmethin, ist das Kyanäthin höchst beständig, wird von Aetzkali nicht angegriffen.

Salze des Kyanäthins. Das salzsaure Salz krystallisirt nicht, dagegen seine Verbindung mit Platinchlorid, $[(C_3H_5)_3N_3 . HCl]_2 . PtCl_4$, in rubinrothen Octaëdern, welche in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol löslich sind. Das salpetersaure Kyanäthin, $(C_3H_5)_3N_3 . NO_2OH$, bildet grosse, farblose Prismen, das schwefelsaure krystallisirt nicht.

Butenyltriamin (Tetrylintriamin nach Fairley [1]).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(C_4H_7)'''\\ H_6\end{matrix}\right\} N_3$.

Das chlorwasserstoffsaure Salz dieser Base will Fairley aus dem Cyanoform (welches durch Einwirkung von Cyankalium auf Chloroform entstehen soll) durch nascirenden Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) erhalten haben. Nach Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wird bei Destillation mit Aetznatron eine gegen 150^0 siedende, stechend riechende, alkalische Flüssigkeit erhalten. Das Platinchloriddoppelsalz, $\left[\left.\begin{matrix}(C_4H_7)\\ H_6\end{matrix}\right\} N_3 . 3HCl\right]_2 . (PtCl_4)_3$, bildet kleine Krystalle.

Tetramine und Tetrammoniumverbindungen.

Die in diese Gruppe gehörenden Körper leiten sich von vier Ammoniakmolecülen ab; um das Bestehen solcher Verbindungen zu erklären, ist wiederum die Vereinigung der Stickstoffatome durch mehrwerthige Radicale anzunehmen. Das denkbar einfachste Tetramin ist ein solches, in welchem der vierwerthige Kohlenstoff den Zusammenhang vermittelt: $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\ H_8\end{matrix}\right\} N_4$. Diese Base ist zwar noch nicht dargestellt, aber es liegt kein Grund vor, ihre Existenz zu bezweifeln. Möglicherweise entsteht dieselbe vorübergehend bei der Einwirkung von Ammoniak auf Orthokohlensäureäther, welche zur Bildung von Guanidin führt (s. dieses). — Bisher

[1]) Jahresber. d. Chem. 1863, 373.

sind nur Tetramine mit zweiwerthigen Radicalen dargestellt worden; die typischen Wasserstoffatome können in diesen Verbindungen theilweise oder vollständig durch einwerthige Radicale ersetzt werden.

Hexamethylentetramin. $C_6H_{12}N_4 = (CH_2)_6N_4$.

Syn. Hexamethylenamin, Triazohexamethylenamin (Butlerow [1]).

Diese Base entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das sogenannte Dioxymethylen (dem polymeren Methylaldehyd) unter Abspaltung von Wasser nach der Gleichung:

$$3\,C_2H_4O_2 + 4\,NH_3 = 6\,H_2O + C_6H_{12}N_4.$$

Das Hexamethylentetramin krystallisirt in farblosen, glänzenden Rhombendodecaëdern, welche leicht in Wasser und heissem, schwer in kaltem Alkohol löslich sind, in Aether sich fast gar nicht lösen. Sie sublimiren bei 100° immer unter, wenn auch geringer, partieller Zersetzung, mit welcher ein unangenehmer Geruch auftritt. Das Hexamethylentetramin ist eine einsäurige Base.

Zur Darstellung leitet man trockenes Ammoniakgas über gepulvertes Dioxymethylen; unter Erwärmung geht dasselbe in eine körnige krystallinische Masse über; gegen Ende der Operation erwärmt man gelinde. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Base gereinigt. — Man kann dieselbe auch durch Eindunsten der bei der Oxydation von Holzgeist gewonnenen und mit Ammoniak gesättigten Flüssigkeit im Vacuo erhalten [2]).

Das salzsaure Hexamethylentetramin, $(CH_2)_6N_4 . HCl$, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Dioxymethylen. Mit Platinchlorid entsteht ein blassgelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag, $[(CH_2)_6N_4 . HCl]_2 . PtCl_4$, welcher in kaltem Wasser sich nicht löst, mit kochendem Zersetzung erleidet. — Die Base für sich giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen, schwach explosiven Niederschlag.

Für die von Butlerow gegebene Constitutionsformel $\left.\begin{matrix}(CH_2)_2N\\(CH_2)_2N\\(CH_2)_2N\end{matrix}\right\}N$, welche die Einsäurigkeit erläutern soll, ist die Bezeichnung Triazohexamethylenamin gewählt worden.

Durch Erhitzen von Methylenjodid mit alkoholischem Aethylamin [3]) auf 100° entsteht das Jodid eines Tetramins, welches durch Erwärmen mit Kali, nachdem Alkohol und Aethylamin abdestillirt sind, als schwer-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 352. [2]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 153.
[3]) J. Lermontoff, Berl. chem. Ges. 7, 1252.

flüchtiges, auf der Oberfläche schwimmendes Oel erhalten wird. Dasselbe scheint nach der Formel $\left.\begin{matrix}(C\,H_2)_4\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}N_4$ zusammengesetzt zu sein. Die salzsaure Lösung bildet mit Platinchlorid ein amorphes Doppelsalz.

Aethylen-tetramine und -tetrammoniumbasen[1]).

Die hierher gehörigen Basen, zu deren Darstellung das Aethylenbromid den Ausgangspunkt geboten hat, bilden ausschliesslich normale Salze, sind also viersäurig. Das einzig bekannte nur Aethylen enthaltende Tetramin dieser Gruppe ist das Triäthylentetramin, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\H_6\end{matrix}\right\}N_4$. Das Bromid desselben ist unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenbromid enthalten, entsteht jedoch schneller und reichlicher durch Erhitzen von Aethylendiamin mit Aethylenbromid. Die durch Silberoxyd frei gemachte und durch Eindunsten dargestellte Base ist ein nicht krystallisirender Syrup. Das Platinchloriddoppelsalz, $\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\H_6\end{matrix}\right\}N_4\,.\,4\,HCl\right].\,2\,PtCl_4$, ist amorph und in Wasser unlöslich.

Von Tetrammoniumverbindungen sind nur solche bekannt geworden, in welchen neben Aethylen Aethyl vorkommt. Triäthylenoktäthyltetrammoniumbromid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\(C_2H_5)_8\\H_2\end{matrix}\right\}N_4Br_4$, entsteht neben bromwasserstoffsaurem Diäthylamin und Aethylenteträthyldiamin (vergl. S. 95) bei der Einwirkung von Diäthylamin auf Aethylenbromid. Durch Kochen mit Silberoxyd werden die entsprechenden Basen frei gemacht. Nur das Triäthylenoktäthyltetrammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\(C_2H_5)_8\\H_2\end{matrix}\right\}N_4(OH)_4$, ist nicht flüchtig, die beiden anderen destilliren mit den Wasserdämpfen über. Die mit Salzsäure gesättigte Lösung bildet mit Platinchlorid ein in Blättchen krystallisirendes in Wasser fast unlösliches Doppelsalz, $\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\(C_2H_5)_8\\H_2\end{matrix}\right\}N_4Cl_4\right].\,2\,PtCl_4$, mit Goldchlorid eine Verbindung: $\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\(C_2H_5)_8\\H_2\end{matrix}\right\}N_4Cl_4\right].\,4\,Au\,Cl_3$. Das jodwasserstoffsaure Salz der Base krystallisirt gut.

Pentäthylenteträthyltetrammoniumbromid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_5\\(C_2H_5)_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_4Br_4$,

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1861, 517.

findet sich unter den Producten der Einwirkung von Aethylamin auf Aethylenbromid. Nach dem Kochen mit Silberoxyd werden die gleichzeitig entstehenden flüchtigen Basen durch Einleiten von Wasserdampf abdestillirt; der Rückstand, eine stark alkalische Flüssigkeit, besteht wesentlich aus Pentäthylentetrāthyltetrammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_5\\(C_2H_5)_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_4(OH)_4$. Die Doppelsalze mit Platin- und Goldchlorid sind schwer lösliche, gelbe Niederschläge von folgender Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_5\\(C_2H_5)_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_4Cl_4\;.\;2\,PtCl_4 \text{ und } \left.\begin{matrix}(C_2H_4)_5\\(C_2H_5)_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_4Cl_4\;.\;4\,AuCl_3.$$

Hexäthylentetrāthyltetrammoniumbromid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_6\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}N_4Br_4$, bildet sich zuweilen neben dem zuletzt beschriebenen Bromid, schneller und reichlicher durch Einwirkung von Aethylendiäthyldiamin oder Diäthylendiäthyldiamin auf Aethylenbromid. Nähere Angaben über die Ammoniumbase selbst fehlen.

Amine oder Ammoniumbasen, welche sich von mehr als 4 Ammoniakmolecülen ableiten lassen, sind wohl denkbar, jedoch bisher nicht dargestellt. Vielleicht gehört der von Hofmann (s. S. 103) beschriebene und als Salz eines Triamins interpretirte amorphe Körper in diese Klasse der Polyamine.

Kurzer Ueberblick über die aromatischen Verbindungen als Einleitung zu den aromatischen Aminen.

Seit dem Erscheinen des ersten Bandes dieses Lehrbuches, in welchem das Benzol und die ihm ähnlichen Kohlenwasserstoffe, die sogenannten aromatischen Kohlenwasserstoffe, beschrieben sind, wurden so viele neue zur besseren Kenntniss dieser Körper dienende Thatsachen aufgefunden, und haben sich die Ansichten über die Constitution derselben derartig verändert, dass es zum Verständniss der jetzt existirenden stickstoffhaltigen Abkömmlinge dieser Körperklasse nöthig erscheint, einen kurzen Ueberblick über dieselbe zu geben.

Die einfachste aller aromatischen Verbindungen ist das Benzol, C_6H_6. Von dem Benzol kann man alle anderen aromatischen Verbindungen ableiten, wenn man sich vorstellt, dass darin der Wasserstoff durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt wird.

I. Wird der Wasserstoff durch die einwerthigen Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor ersetzt, so entstehen die einfachen Substitutionsproducte des Benzols, welche sich von den entsprechenden Abkömmlingen des Sumpfgases dadurch wesentlich unterscheiden, dass die Halogenatome in ihnen sehr fest gebunden sind, und nur unter gewissen Bedingungen gegen andere Elemente oder Radicale ausgetauscht werden können. Sämmtliche Wasserstoffatome scheinen einer Substitution durch die oben genannten Elemente fähig zu sein; wenigstens sind die Chlorderivate vollzählig dargestellt worden:

$\underbrace{C_6H_5Cl}$	$\underbrace{C_6H_4Cl_2}$	$\underbrace{C_6H_3Cl_3}$
Monochlorbenzol	Dichlorbenzol	Trichlorbenzol
$\underbrace{C_6H_2Cl_4}$	$\underbrace{C_6HCl_5}$	$\underbrace{C_6Cl_6}$
Tetrachlorbenzol	Pentachlorbenzol	Hexachlorbenzol.

II. Treten mehrwerthige Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor in das Benzol ein, so ersetzen dieselben entweder

mehrere Atome Wasserstoff in verschiedenen Benzolmolecülen, oder sie treten in Verbindung mit anderen Elementen in ein Molecül Benzol ein, und zwar in der Weise, dass immer ein Atomcomplex, welcher als einwerthiges Radical angesehen werden kann, ein Atom Wasserstoff im Benzol ersetzt.

Die beiden zweiwerthigen Elemente Sauerstoff und Schwefel treten in Verbindung mit Wasserstoff als Hydroxyl $(OH)'$ und als das diesem entsprechende Radical $(SH)'$ in das Benzol ein und bilden die Phenole und die Sulfhydrate, welche nach der Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome, in ein- und mehratomige eingetheilt werden, z. B.

einatomig:
- $\underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}}$
- $\underbrace{C_6H_5SH}_{\text{Phenylsulfhydrat}}$

zweiatomig:
- $\underbrace{C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}}_{\text{Resorcin}}$
- $\underbrace{C_6H_4\begin{cases}SH\\SH\end{cases}}_{\text{Thioresorcin}}$

dreiatomig:
- $\underbrace{C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}}_{\text{Pyrogallussäure}}$

Fungirt der Schwefel vier- oder sechswerthig, so liefert er in Verbindung mit Sauerstoff und Wasserstoff die Benzolschwefelsäure und benzolschweflige Säure, welche ebenfalls je nach der Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome in ein- und mehrbasische zerfallen:

einbasisch:
- $C_6H_5(SO_2OH)'$ Benzolsulfonsäure
- $C_6H_5(SOOH)'$ benzolschweflige Säure

zweibasisch:
- $C_6H_4\begin{cases}(SO_2OH)'\\(SO_2OH)'\end{cases}$ Benzoldisulfonsäure.

Der drei- und fünfwerthige Stickstoff bildet in Verbindung mit Wasserstoff (Amidogruppe $(NH_2)'$) die Amidoverbindungen und mit Sauerstoff (Untersalpetersäure $(NO_2)'$) Nitroverbindungen des Benzols, von denen erstere in Diazo-, letztere in Azo- und Hydrazo-verbindungen übergeführt werden können. Auch hier können mehrere Atome Wasserstoff substituirt werden, wie die folgenden Beispiele zeigen:

$$\underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Nitrobenzol}} \qquad \underbrace{C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases}}_{\text{Dinitrobenzol}}$$

$\underbrace{C_6H_5NH_2}$	$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}}$	$\underbrace{C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}}$
Amidobenzol	Diamidobenzol	Triamidobenzol
Phenylamin	Phenylendiamin	Pikramin.

Es sind bis jetzt keine Verbindungen aus dem Benzol dargestellt werden, in welchen mehrwerthige Elemente mehrere Atome Wasserstoff in demselben Molecül Benzol ersetzen, so dass Benzolderivate, welchen die Formeln $C_6H_4(O)''$, $C_6H_4(S)''$, $C_6H_3(N)'''$ zukommen würden, nicht existenzfähig zu sein scheinen.

Treten mehrwerthige Elemente, ohne andere Elemente mit einzuführen, in das Benzol ein, so ersetzen sie die Wasserstoffatome in einer solchen Zahl von Benzolmolecülen, welche ihrer Valenz entspricht, und verbinden dieselben zu einem Atomcomplex.

Die zweiwerthigen Elemente Sauerstoff oder Schwefel ersetzen also in zwei Molecülen Benzol je ein Atom Wasserstoff und bilden den Phenyläther, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$, und das Phenylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S$, während der dreiwerthige Stickstoff in drei Molecülen Benzol je ein Atom Wasserstoff ersetzt und die drei Phenylradicale zu einer Verbindung, dem Triphenylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, vereinigt.

Analog den mehrwerthigen Elementen verhalten sich die mehrwerthigen Radicale, welche ebenfalls eine ihrer Valenz entsprechende Anzahl von Phenylradicalen verbinden können, wie z. B. die zweiwerthigen Radicale $(SO_2)''$ und $(NH)''$ durch Ersatz von zwei Atomen Wasserstoff in zwei Molecülen Benzol, das Sulfobenzid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}(SO_2)''$, und das Diphenylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}(NH)'$, bilden.

III. Sehr zahlreiche und wichtige Abkömmlinge des Benzols werden durch Eintritt von Kohlenwasserstoffradicalen in dasselbe gebildet. Es entstehen auf diese Weise die verschiedenen Reihen von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

1) Durch ein- oder mehrmaligen Eintritt der einwerthigen Kohlenwasserstoffradicale, Methyl, Aethyl, Propyl u. s. w., also der Radicale der gesättigten Alkohole der Sumpfgasreihe entstehen die Homologen des Benzols, welche, wie folgende Tabelle zeigt, in verschiedener Weise untereinander isomer sein können:

I.	II.	III.
C_7H_8	C_8H_{10}	C_9H_{12}
$C_6H_5\,CH_3$ Methylbenzol (Toluol)	$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ Dimethylbenzol (Xylol)	$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ Trimethylbenzol (Mesitylen oder Cymol)
	$C_6H_5\,\{C_2H_5$ Aethylbenzol	$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$ Methyläthylbenzol
		$C_6H_5\,\{C_3H_7$ Propylbenzol
		$C_6H_5 \cdot \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} C$ Isopropylbenzol

2) Durch Eintritt der Radicale der ungesättigten Alkohole der Sumpfgasreihe, des Vinyls $(C_2H_3)'$, Allyls $(C_3H_5)'$ u. s. w., entsteht das Styrol mit seinen Homologen, während durch das ungesättigte Radical $(C_2H)'$ das Acetenylbenzol gebildet wird:

$$\underbrace{C_8H_8 = C_6H_5\,(C_2H_3)'}_{\text{Styrol}} \qquad \underbrace{C_9H_{10} = C_6H_5\,(C_3H_5)'}_{\text{Allylbenzol}}$$

$$\underbrace{C_8H_6 = C_6H_5\,(C_2H)'}_{\text{Acetenylbenzol}}$$

3) Treten endlich aromatische Radicale, z. B. Phenyl, $(C_6H_5)'$ oder Tolyl $(C_6H_4CH_3)'$ ein- oder mehr-mal in das Benzol, oder in die aus demselben durch Eintritt von Kohlenwasserstoffradicalen der Sumpfgasreihe entstandenen Abkömmlinge ein, so können zahlreiche neue Reihen von Verbindungen entstehen, da sowohl der Wasserstoff in dem Benzol selbst, als auch in den eingeführten Radicalen ersetzbar ist. Die Hauptrepräsentanten derselben mögen hier angeführt werden.

$$\underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol}} \begin{cases} \underbrace{C_6H_5\,.\,C_6H_5}_{\text{Diphenyl}} \\ \underbrace{C_6H_4 \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}}_{\text{Diphenylbenzol}} \\ \underbrace{C_6H_3 \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}}_{\text{Triphenylbenzol}} \end{cases}$$

$$\underbrace{C_6H_5CH_3}_{\text{Toluol}}\left\{\begin{array}{l}\underbrace{C_6H_5CH_2C_6H_5}_{\text{Diphenylmethan}}\\ \underbrace{C_6H_5CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}}_{\text{Triphenylmethan}}\\ \underbrace{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_6H_4\,.\,CH_3\end{cases}}_{\text{Ditolyl}}\\ \underbrace{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_6H_5CH_2\end{cases}}_{\text{Benzyltoluol}}\end{array}\right.$$

$$\underbrace{C_6H_5\,.\,C_2H_3}_{\text{Styrol}}\qquad\underbrace{C_6H_5\,.\,C_2H_2\,.\,C_6H_5}_{\text{Stilben}}$$

$$\underbrace{C_6H_5\,.\,C_2H}_{\text{Acetenylbenzol}}\qquad\underbrace{C_6H_5\,.\,C_2\,.\,C_6H_5}_{\text{Tolan}}$$

4) Ausser den angeführten Kohlenwasserstoffen existiren noch andere, welche ebenfalls auf das Benzol zurückgeführt werden können. Die wichtigsten derselben sind das Naphtalin, $C_{10}H_8$, von welchem angenommen werden kann, dass es aus 2 Mol. Benzol unter Austritt der Atomgruppe (C_2H_4) entstanden sei, und das Anthracen, $C_{14}H_{10}$, welches aus 3 Mol. Benzol unter Austritt der Atomgruppe C_4H_8 entstanden gedacht wird.

In allen vom Benzol abgeleiteten Kohlenwasserstoffen kann das aromatische Radical denselben Umwandlungen unterliegen, wie das Benzol selbst; es können Chlor, Brom, Jod und verschiedene Radicale in dasselbe eintreten und zur Entstehung von Körpern Veranlassung geben, welche in ihrem ganzen chemischen Verhalten den entsprechenden Benzolabkömmlingen analog sind.

Ausserdem erleiden die Homologen des Benzols noch Veränderungen, an denen nur die eingeführten Kohlenwasserstoffradicale betheiligt sind. Dieselben haben nämlich ihre ursprünglichen charakteristischen Eigenschaften beibehalten, und es können daher aus den Homologen des Benzols durch Umwandlungen der eingeführten Kohlenwasserstoffradicale Derivate erhalten werden, welche denen des Sumpfgases entsprechen, und welche mit denselben chemischen Eigenschaften, wie diese, begabt sind. Wird z. B. im Toluol, $C_6H_5CH_3$, ein Atom der Benzolwasserstoffe durch Chlor ersetzt, so entsteht ein Körper, das Monochlortoluol, $C_6H_4ClCH_3$, welcher sich dem Chlorbenzol analog verhält, und dessen Chlor des doppelten Austausches nicht fähig ist. Tritt jedoch das Chloratom in das Methyl des Toluols ein, so entsteht ein dem Monochlortoluol isomerer Körper,

das Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, welcher dem Aethylchlorid, CH_3CH_2Cl, analoge Umwandlungen zeigt, indem das Chloratom gegen Radicale ausgetauscht werden kann. Durch Einwirkung von essigsaurem Kali auf dasselbe entsteht der Essigäther des Benzylalkohols, $C_6H_5CH_2O(C_2H_3O)$, durch Cyankalium das Benzylcyanür, $C_6H_5CH_2CN$: ein Verhalten, welches vollständig dem des Aethylchlorids gegen diese Substanzen an die Seite zu stellen ist.

Während das Benzol den meisten oxydirenden Einflüssen widersteht, und nur durch ganz energische Oxydationsmittel unter Zerfallen des Molecüls zerlegt wird, zeigen die von demselben abgeleiteten Kohlenwasserstoffe ein ganz anderes Verhalten.

Werden dieselben mit stark oxydirenden Mitteln behandelt, so entstehen in den meisten Fällen als Endproducte der Reaction aromatische Säuren, welche je nach der Anzahl der in dem oxydirten Kohlenwasserstoff enthaltenen Radicale ein- oder mehr-basisch sind. Es entsteht z. B.:

aus:	$\underbrace{C_6H_5CH_3}$ Toluol $\underbrace{C_6H_5C_2H_5}$ Aethylbenzol $\underbrace{C_6H_5\,.\,C_6H_5}$ Diphenyl	$\underbrace{C_6H_5COOH}$ Benzoesäure 1bas.
aus:	$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}}$ Xylol $\underbrace{C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}}$ Diäthylbenzol	$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}$ Terephtalsäure 2bas.
aus:	$\underbrace{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}}$ Mesitylen	$\underbrace{C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}}$ Trimesinsäure 3bas.

Durch Anwendung schwächerer Oxydationsmittel kann die Oxydation in der Weise modificirt werden, dass nicht alle eingeführten Radicale auf einmal den oxydirenden Einflüssen unterliegen, sondern eins nach dem andern oxydirt wird, so dass aus Kohlenwasserstoffen mit zwei Radicalen zuerst einbasische, aus solchen mit drei Radicalen ein- und zweibasische Säuren entstehen, welche dann durch stärker oxydirende Substanzen in zwei- oder dreibasische Säuren übergeführt werden, z. B.:

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$
Xylol	Toluylsäure 1bas.	Terephtalsäure 2bas.

$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\COOH\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\COOH\\COOH\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$
Mesitylen	Mesitylensäure 1bas.	Uvitinsäure 2bas.	Trimesinsäure 3bas.

Einige Kohlenwasserstoffe gehen bei der Oxydation zuerst in Acetone und dann in Säuren über, z. B. das Diphenylmethan, welches Benzophenon und dann Benzoesäure liefert:

$C_6H_5CH_2C_6H_5$	$C_6H_5COC_6H_5$	C_6H_5COOH
Diphenylmethan	Benzophenon	Benzoesäure

Alle aromatischen Säuren verhalten sich in Bezug auf Umwandlungen der Carboxylgruppe, COOH, den Säuren der Fettsäurereihe analog, und lassen sich wie diese in die zugehörigen Aldehyde, Alkohole, Nitrile etc. überführen, während das aromatische Radical ausserdem derselben Umwandlungen fähig ist, wie das Benzol selbst. Die Benzoesäure kann daher folgende Abkömmlinge liefern:

C_6H_5COOH	C_6H_5COH	$C_6H_5CH_2OH$	C_6H_5CN
Benzoesäure	Benzaldehyd	Benzylalkohol	Benzonitril.
$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\COOH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\COH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2OH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CN\end{cases}$
Nitrobenzoesäure	Nitrobenzaldehyd	Nitrobenzylalkohol	Nitrobenzonitril

Isomerien der aromatischen Verbindungen.

Unter den aromatischen Substanzen existiren zahlreiche Isomerien, welche theilweise durch die obigen Auseinandersetzungen ihre Erklärung finden. Dieselben beruhen darnach auf folgenden Ursachen:

1) Es treten isomere Atomgruppen in das Benzol ein, z. B.:

$C_6H_5\,.\,CH_2C_2H_5$	$C_6H_5\,.\,CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$
Propylbenzol	Isopropylbenzol
C_6H_5CN	C_6H_5NC
Benzonitril	Phenylcyanür

2) Mehrere nicht isomere Atomgruppen, welche eine gleiche Anzahl von Atomen, aber in ungleicher Vertheilung enthalten, treten in das Benzol ein, z. B.:

$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}$ Amidobenzoesäure	$C_6H_4\begin{cases}OH\\CONH_2\end{cases}$ Salicylamid
$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}$ Amidobenzolsulfosäure	$C_6H_4\begin{cases}OH\\SO_2NH_2\end{cases}$ Phenolsulfosäureamid

3) Die Substitution gleicher Elemente oder Radicale erfolgt entweder in dem eingeführten oder in dem vom Benzol stammenden Radical, z. B.:

$C_6H_4Cl \cdot CH_3$ Monochlortoluol	$C_6H_5CH_2Cl$ Benzylchlorid
$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$ Kresol	$C_6H_5CH_2OH$ Benzylalkohol
$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ Xylol	$C_6H_5CH_2 \cdot CH_3$ Aethylbenzol
$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}$ Toluidin	$C_6H_5CH_2NH_2$ Benzylamin

Ausser diesen Isomerien finden noch andere statt, welche durch die oben angeführten Thatsachen nicht erklärt werden können. Ueber die Ursache derselben sind vielfach Speculationen angestellt, deren Auseinandersetzung jedoch ausserhalb des Rahmens dieser kurzen Skizze liegt.

Von allen Abkömmlingen des Benzols nämlich, welche durch Substitution eines Atom Wasserstoff durch Elemente oder Radicale gebildet werden, also von allen Monosubstitutionsproducten konnte bis jetzt nur eine Modification dargestellt werden, ebenso von solchen Körpern, welche sich durch Ersetzung von fünf und sechs Atomen Wasserstoff ableiten, während alle Benzolderivate, welche durch Substitution von zwei, drei oder vier Atomen Wasserstoff gebildet sind, in mehreren isomeren Modificationen existiren. Die Zahl dieser Isomeren bleibt auf drei beschränkt, wenn die eingetretenen Elemente oder Radicale identisch sind, während beim Eintritt von ungleichen Elementen oder Radicalen für die Tri- und Tetrasubstitutionsproducte eine noch grössere Anzahl derselben existirt.

Von allen isomeren Substitutionsproducten des Benzols sind die zweifach substituirten Derivate desselben am ausführlichsten untersucht.

Die meisten dieser Körper sind in drei isomeren Modificationen bekannt, welche man so geordnet hat, dass diejenigen, welche durch einfache Reactionen in einander übergeführt werden können, und bei denen deshalb eine analoge Constitution anzunehmen ist, eine bestimmte Reihe bilden. Es werden auf diese Weise drei Reihen erhalten, welche durch die Vorsilben Ortho, Meta und Para unterschieden sind.

Als Ausgangspunkt für diese Eintheilung kann man drei isomere Modificationen eines beliebigen zweifach substituirten Benzols annehmen, dieselben mit den betreffenden Vorsilben bezeichnen, und alle anderen Substitutionsproducte, welche in dieselben übergeführt werden können, darauf beziehen. Es werden meistens die zweibasischen Säuren des Benzols, $C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, die Phtalsäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure als Ausgangspunkt für eine solche Classification angenommen, und werden diejenigen Verbindungen, welche dieselbe Constitution mit der Phtalsäure haben, als Ortho-, diejenigen, welche zur Isophtalsäure gehören, als Meta- und diejenigen, welche zur Terephtalsäure gehören, als Para-verbindungen bezeichnet.

Diese Benennung soll auch für die betreffenden Derivate der aromatischen Amine in Anwendung gebracht werden.

Amine und Ammoniumbasen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Wird der Wasserstoff in den aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} ein- oder mehrmal durch die einwerthige Amidogruppe $(NH_2)'$ ersetzt, so entstehen die Ammoniakderivate dieser Körperklasse. Dieselben lassen sich in zwei Gruppen theilen, welche sowohl in ihrer Entstehungsweise, wie auch in ihrem chemischen Verhalten einen wesentlichen Unterschied zeigen, dessen Ursache in der Constitution der Kohlenwasserstoffe, aus denen sie gebildet werden, zu suchen ist.

Die Homologen des Benzols bestehen, wie in der Einleitung entwickelt wurde, aus einem sogenannten aromatischen Radical und aus einer Atomgruppe, welche von den Alkoholen der Sumpfgasreihe stammt. Tritt nun die Amidogruppe, $(NH_2)'$, an Stelle von Wasserstoff in das Radical der Sumpfgasreihe, so entsteht die eine Reihe der erwähnten Ammoniakderivate, welche den Seite 6 u. ff. beschriebenen Aminen vollkommen analog sind, während durch Substitution von Wasserstoff in dem vom Benzol herstammenden Radical die zweite Reihe gebildet wird, welche nur in gewissen Umwandlungen mit der ersten übereinstimmt. Es ist demnach für das Benzol, welches keine Radicale der Sumpfgasreihe besitzt, nur eine Art von Aminen, und zwar die letztere möglich, während aus seinen Homologen beide Reihen von Verbindungen entstehen können, wie aus den folgenden Beispielen leicht ersichtlich ist:

$$\underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol}} \qquad \underbrace{C_6H_5\,NH_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}}$$

$$\underbrace{C_6H_5\,CH_3}_{\text{Toluol}} \left\{\begin{matrix}\underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_6H_4\,CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Toluidin}}\\[2ex]\underbrace{C_6H_5\,CH_2\,NH_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\,CH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Benzylamin}}\end{matrix}\right.$$

Werden in den Homologen des Benzols mehrere Atome Wasserstoff durch die Amidogruppe vertreten, also bei der Bildung von Di- und Triaminen, so können Körper entstehen, welche beiden Reihen zugleich angehören, da in ihnen sowohl die Wasserstoffatome in dem aromatischen Radical, als auch den eingeführten Kohlenwasserstoffradicalen einer Substitution unterliegen, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_5CH_3}_{\text{Toluol}} \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases}}_{\text{Toluylendiamin}} \\ \underbrace{C_6H_4 \begin{cases} CH_2NH_2 \\ NH_2 \end{cases}}_{\text{Amidobenzylamin}} \end{array} \right.$$

Im Folgenden sollen zunächst das Anilin und seine Homologen, also die wahren aromatischen Amine, mit allen ihren Derivaten, und dann die durch Substitution der eingeführten Atomgruppen entstehenden Verbindungen beschrieben werden.

Amine und Ammoniumbasen, welche sich durch Substitution von Wasserstoff im Benzol und in dem aromatischen Radical seiner Homologen ableiten.

Die hier zu besprechenden Amine werden je nach der Anzahl der durch die Amidogruppe substituirten Wasserstoffatome, in Mono-, Di- und Tri-Amidoverbindungen eingetheilt, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_5NH_2}_{\text{Monoamidobenzol}} \qquad \underbrace{C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}}_{\text{Diamidobenzol}} \qquad \underbrace{C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases}}_{\text{Triamidobenzol}}$$

Statt diese Basen als Amidosubstitutionsproducte von Kohlenwasserstoffen aufzufassen, kann man sie ebenfalls als Ammoniakderivate betrachten, indem sich die Monamine von einem Molecül, die Di- und Triamine von zwei resp. drei Molecülen Ammoniak ableiten, eine Anschauungsweise, welche durch die folgenden Formeln leicht verständlich wird:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} (C_6H_5)' \\ H \\ H \end{array}\right\} N}_{\text{Phenylamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} (C_6H_4)'' \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_2}_{\text{Phenylendiamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} (C_6H_3)''' \\ H_3 \\ H_3 \end{array}\right\} N_3}_{\text{Pikramin}}$$

Die Amine der Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-6}, entstehen allgemein durch Reduction der Nitrokörper, wobei die Nitrogruppe, $(NO_2)'$, in die Amidogruppe, $(NH_2)'$, übergeführt wird, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Nitrobenzol}} + 4H = \underbrace{C_6H_5NH_2}_{\text{Anilin}} + 2H_2O$$

Aus den Mononitroverbindungen entstehen auf diese Weise die Monamine, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Nitrobenzol}} \qquad \underbrace{C_6H_5NH_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\} N}_{\text{Anilin}}$$

$$\underbrace{C_6H_4 \left\{\begin{matrix}CH_3\\ NO_2\end{matrix}\right.}_{\text{Nitrotoluol}} \qquad \underbrace{C_6H_4 \left\{\begin{matrix}CH_3\\ NH_2\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_4.}_{\text{Toluidin.}}$$

Aus den Dinitroverbindungen werden durch Reduction der beiden Nitrogruppen Diamine erhalten, während bei der Reduction von einer Nitrogruppe als Zwischenglied Mononitroamine gebildet werden, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_4 \left\{\begin{matrix}NO_2\\ NO_2\end{matrix}\right.}_{\text{Dinitrobenzol}} \left\{\begin{matrix} \underbrace{C_6H_4 \begin{matrix}NO_2\\ NH_2\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitroanilin}} \\ \\ \underbrace{C_6H_4 \left\{\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_6H_4\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Diamidobenzol}} \end{matrix}\right.$$

Triamine sind bis jetzt nicht aus Trinitroverbindungen dargestellt worden, jedoch liefert das Dinitroanilin, welches als ein Trinitrobenzol angesehen werden kann, in welchem eine Nitrogruppe durch die Amidogruppe ersetzt ist, unter dem Einfluss von Reductionsmitteln Triamidobenzol, wie folgende Formeln zeigen:

$$\underbrace{C_6H_3 \left\{\begin{matrix}NO_2\\ NO_2\\ NH_2\end{matrix}\right. \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N}_{\text{Dinitroanilin}}$$

$$\underbrace{C_6H_3 \left\{\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. \text{ oder } \left.\begin{matrix}(C_6H_3)'''\\ H_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_3}_{\text{Triamidobenzol}}$$

Eine andere Bildungsweise der aromatischen Amine beruht auf der Zersetzung, welche die aromatischen Amidosäuren bei der trocknen De-

stillation erleiden. Dieselben zerfallen dabei in Kohlensäure und eine Base, welche, je nach den in der Säure enthaltenen Amidogruppen, ein Mono-, Di- oder Triamin darstellt, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Monamidobenzoesäure}} = \underbrace{C_6H_5NH_2}_{\text{Anilin}} + CO_2$$

$$\underbrace{C_6H_3\left\{\begin{matrix}COOH\\NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Diamidobenzoesäure}} = \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Phenylendiamin}} + CO_2$$

$$\underbrace{C_6H_2\left\{\begin{matrix}COOH\\NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Triamidobenzoesäure}} = \underbrace{C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Triamidobenzol}} + CO_2$$

Diese Bildungsweise scheint ebenfalls ganz allgemein zu sein, wenigstens lassen sich das Mono-, Di- und Triamidobenzol auf diesem Wege darstellen.

Es ist bemerkenswerth, dass die aromatischen Amine nicht, wie die Amine der Fettsäurereihe, durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe entstehen. Nur dann, wenn ausser den Halogenen Untersalpetersäure, NO_2, in den Kohlenwasserstoff eingetreten ist, lassen sich durch doppelte Umsetzung Nitrosubstitutionsproducte der aromatischen Amine daraus gewinnen, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Nitrochlorbenzol}} + 2\,(NH_3) = \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Nitroanilin}} + NH_4Cl$$

$$\underbrace{C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Dinitrochlorbenzol}} + 2\,(NH_3) = \underbrace{C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Dinitroanilin}} + NH_4Cl$$

$$\underbrace{C_6H_2\left\{\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\NO_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Trinitrochlorbenzol}} + 2\,(NH_3) = \underbrace{C_6H_2\left\{\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\NO_2\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Trinitroanilin}} + NH_4Cl$$

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Nitroderivate der Phenoläther, welche mit Ammoniak in einen Alkohol und ein nitrirtes Amin zerfallen, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\OCH_3\end{matrix}\right.}_{\text{Nitroanisol}} + NH_3 = \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Nitroanilin}} + \underbrace{CH_3OH}_{\text{Methylalkohol}}$$

Für einzelne der hierhergehörigen Basen existiren noch besondere Bildungsweisen, welche bei der Beschreibung dieser Körper besprochen werden sollen.

Monamine.

Anilin und Homologe.

Die aromatischen Monamine verbinden sich, ähnlich wie das Ammoniak und die früher beschriebenen Monamine mit einem Molecül Säure zu wohl charakterisirten Salzen.

Die zahlreich dargestellten Abkömmlinge der Monamine entstehen entweder durch Umwandlung des Ammoniakrestes oder des mit diesem verbundenen kohlenstoffhaltigen Radicals.

In dem Ammoniakrest können die Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffradicale, Cyan, anorganische und organische Säureradicale ersetzt werden. Durch Einwirkung von salpetriger Säure erleidet der Ammoniakrest eine tiefer gehende Zersetzung, indem je nach den Bedingungen des Versuchs, die später zu beschreibenden Diazo- und Diazoamidoderivate entstehen oder indem ein Phenol gebildet wird.

Das kohlenstoffhaltige Radical ist derselben Umwandlungen fähig, wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe selbst. Die Wasserstoffatome desselben können durch Chlor, Brom, Jod, die Nitrogruppe, Schwefel, schwefelhaltige Radicale und Sauerstoff ersetzt werden, indem Substitutionsproducte der Amine entstehen.

Anilin.

Syn. Phenylamin, Amidobenzol, Krystallin, Benzidam, Kyanol.

Zusammensetzung: $C_6H_7N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$ oder $C_6H_5NH_2$.

Das Anilin wurde im Jahre 1826 von Unverdorben[1]) unter den Destillationsproducten des Indigos aufgefunden und wegen der grossen Krystallisationsfähigkeit einiger seiner Salze Krystallin genannt. Einige Zeit später, 1834, fand Runge[2]) dasselbe im Steinkohlentheer und legte ihm den Namen Kyanol (von κυανος blau) bei, weil es mit Chlorkalk eine blaue Farbenreaction zeigt. Fritsche[3]) stellte dasselbe im Jahre 1841

1) Unverdorben, Pogg. Ann. 8, 397.
2) Runge, daselbst 31, 65. 32, 331.
3) Fritsche, J. pr. Chem. 20, 451. 27, 153.

durch Destillation des Indigos mit Kali und durch trockne Destillation der Anthranilsäure dar, und gab ihm nach der portugiesischen Bezeichnung für Indigo, „anil“, den Namen Anilin. Endlich wurde es fast gleichzeitig mit Fritsche von Zinin[1]) durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrobenzol erhalten, und unter der Bezeichnung Benzidam beschrieben. Im Jahre 1848 unterwarf Hofmann[2]) die von oben genannten Forschern dargestellten Körper einer vergleichenden Untersuchung und zeigte, dass dieselben identisch seien. Er adoptirte den Namen Anilin, und lehrte zahlreiche Derivate desselben kennen.

Das Anilin gehört unter die am besten untersuchten Körper der organischen Chemie, da es wegen seiner grossen Wichtigkeit für die Farbenindustrie bis in die neueste Zeit hinein Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher und technisch chemischer Arbeiten gewesen ist.

Eigenschaften. Das Anilin ist eine wasserhelle, sich leicht bräunende, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Dasselbe erstarrt bei — 8^0 C.[3]) und siedet constant bei 182^0 C. Der Dampf brennt mit leuchtender Flamme. Sein specif. Gew. ist bei $16^0 = 1{,}020$ nach Hofmann, und 1,025 nach Fritsche. Die Dampfdichte wurde = 3,10 (berechnet 3,234) gefunden. Der Brechungsexponent des Anilins ist 1,577.

Das Anilin wirkt schädlich auf den Organismus; kleinere Thiere, wie Kaninchen, Frösche und Blutegel werden durch den Genuss desselben getödtet.

Das Anilin löst sich leicht in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether, Methylalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffen, fetten und flüchtigen Oelen. Von Wasser wird es nur in ganz geringer Menge gelöst und nimmt seinerseits ebenfalls kleine Mengen Wasser auf. Die wässerige Lösung besitzt nur ganz schwach alkalische Eigenschaften; sie bläut weder Lackmus, noch bräunt sie Curcumapapier, sondern wandelt nur die violette Farbe der Dahlien in grün um.

Die Lösung fällt Zink-, Thonerde-, Eisenoxydul- und Oxyd-salze.

Das Anilin treibt in der Wärme Ammoniak aus seinen Salzen aus, während es in der Kälte von Ammoniak gefällt wird.

Zur Erkennung des Anilins dienen die Farbenreactionen, welche es mit den verschiedensten Körpern zeigt.

Mit Chlorkalk wird eine schöne violette Färbung erzeugt, während mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine blaue Reaction entsteht. Beim Erhitzen mit Chlorkohlenstoff, Arsensäure, Zinnchlorid, rother rauchender Salpetersäure, salpetersaurem Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid, werden ebenfalls rothe Farbstoffe gebildet.

[1]) Zinin, J. pr. Chem. **27**, 149. **36**, 98.
[2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **47**, 37.
[3]) Lucius, Berl. chem. Ges. **6**, 154.

Darstellung und Entstehungsweisen des Anilins.

Das Anilin entsteht bei einer grossen Anzahl von chemischen Processen, von denen hier nur die interessantesten und wichtigsten beschrieben werden können. Seine hauptsächlichste Bildungsweise beruht auf der Reduction des Nitrobenzols, $C_6H_5(NO_2)$, und sind zu diesem Zweck die verschiedenartigsten Reductionsmittel in Anwendung gebracht worden.

Wird Nitrobenzol mit einem Gemenge von Zink oder Zinn und Salzsäure behandelt, so erfolgt seine Umwandlung sehr rasch, und zwar durch den Wasserstoff, welchen diese Gemenge entwickeln. Bei Anwendung von Zink entsteht neben Anilin Chlorzink, während Zinn je nach der zugesetzten Menge in Zinnchlorür oder Zinnchlorid übergeführt wird:

$$\underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Nitrobenzol}} + 3\,Zn + 6\,HCl = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + 3\,ZnCl_2 + 2\,H_2O$$

$$C_6H_5NO_2 + 3\,Sn + 6\,HCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 3\,SnCl_2 + 2\,H_2O$$

$$2\,C_6H_5NO_2 + 3\,Sn + 12\,HCl = 2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + 3\,SnCl_4 + 4\,H_2O$$

Auch das fertig gebildete Zinnchlorür führt in saurer Lösung das Nitrobenzol bei Anwendung von Wärme rasch, in der Kälte langsamer in Anilin über, indem es dabei in Zinnchlorid umgewandelt wird.

$$C_6H_5(NO_2) + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 3\,SnCl_4 + 2\,H_2O$$

Statt der eben genannten Reductionsmittel lässt sich sehr vortheilhaft ein Gemenge von Eisen [1]) und Essigsäure anwenden; die Reduction erfolgt unter Bildung von Eisenoxyd, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$C_6H_5NO_2 + 6\,FeO + H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 3\,Fe_2O_3.$$

Merkwürdiger Weise ist auch essigsaures Eisenoxydul im Stande, das Nitrobenzol zu reduciren, während anderen Salzen des Eisenoxyduls, z. B. den schwefelsauren und oxalsauren Salzen, dieses Vermögen abgeht. Bei Anwendung von fein vertheiltem Zink, dem sogenannten Zinkstaub, gelingt die Reduction des Nitrobenzols auch ohne Zusatz einer Säure.

[1]) Béchamp, Ann. Chem. Pharm. 92, 402.

Durch Kochen eines Gemenges der beiden Körper mit reinem Wasser wird die Nitroverbindung in Anilin übergeführt.

$$C_6H_5NO_2 + 3\,Zn + H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 3\,ZnO$$

Wird Nitrobenzol in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium [1]) behandelt, oder leitet man Schwefelwasserstoff in die Ammoniak enthaltende Lösung desselben ein, so wird unter Abscheidung von Schwefel Anilin gebildet:

$$2\,(C_6H_5NO_2) + 6\,H_2S = 2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + 4\,H_2O + 6\,S.$$

Auch arsenige [2]) Säure wirkt unter Bildung von Arseniksäure und Anilin auf das Nitrobenzol ein:

$$C_6H_5NO_2 + 3\,AsO_3K_3 + H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 3\,AsO_4K_3.$$

Bei der Destillation des Nitrobenzols mit alkoholischer Kalilauge entsteht neben Azobenzol ebenfalls Anilin.

Der Indigo liefert bereits bei der trocknen Destillation für sich Anilin, welches jedoch leichter bei der Destillation desselben mit Kalilauge erhalten wird. Ausser Anilin entsteht Wasserstoff und kohlensaures Salz:

$$\underbrace{C_8H_5NO}_{\text{Indigo}} + 4\,KOH + H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2\,CO_3K_2 + 4\,H.$$

Einer ganz ähnlichen Reaction unterliegt das Isatin [3]). Dasselbe wird ebenfalls bei der Destillation mit Kalilauge in Anilin, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt:

$$\underbrace{C_8H_5NO_2}_{\text{Isatin}} + 4\,KOH = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2\,CO_3K_2 + 2\,H.$$

Die Anthranilsäure zerfällt bei der Destillation direct in Kohlensäure und Anilin:

$$\underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right.}_{\text{Anthranilsäure}} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO_2.$$

Zwei mit derselben isomere Substanzen, das Salicylamid [4]) und Nitrotoluol, liefern ebenfalls Anilin, wenn man ihre Dämpfe über glühenden Aetzkalk leitet.

1) Zinin, J. pr. Chem. 27, 149.
2) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 102, 127.
3) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 53, 8.
4) Hofmann und Muspratt, Ann. Chem. Pharm. 53, 221.

Nach den Angaben von Laurent [1]) und Hofmann wird durch mehrwöchentliches Erhitzen von Phenol mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 300° Anilin erzeugt, wenn auch nur in geringer Menge:

$$\underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}} + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + H_2O.$$

Diese Reaction ist um so wichtiger, da sie die einzig bekannte ist, welche erlaubt, Anilin aus einem Substitutionsproduct des Benzols durch doppelte Umsetzung zu gewinnen.

Das Anilin bildet sich ausserdem noch bei der trocknen Destillation verschiedener stickstoffhaltiger Substanzen, der Knochen, des Torfs, der Steinkohlen etc. und findet sich fertig gebildet in einigen Schwämmen, wie *Boletus cyanescens* und *lucidus*. Bemerkenswerth ist, dass das Nitrobenzol im Magen eine Reduction erleidet und in Anilin [2]) übergeführt wird.

Darstellung des Anilins im Grossen.

Das Anilin wird im Grossen zu industriellen Zwecken ausschliesslich aus Nitrobenzol, und zwar grösstentheils durch Behandlung desselben mit Eisen und Essigsäure dargestellt. Das Nitrobenzol wird in grossen gusseisernen Gefässen mit dem gleichen Theil Essigsäure gemischt und dann ein Theil Eisen in Form von Feilspänen oder Drehspänen allmälig zugesetzt, indem man Sorge trägt, dass die sich dabei erhöhende Temperatur nicht all zu hoch steigt. Das gebildete halbfeste Gemisch, welches im wesentlichen aus essigsaurem Eisen und essigsaurem Anilin besteht, wird für sich oder mit Aetzkalk gemengt, aus grossen eisernen Cylindern, am besten im Dampfstrom destillirt, und das rohe Anilin durch mehrfaches Destilliren im Dampfstrom gereinigt. Die so dargestellte Base ist jedoch nicht ganz frei von fremden Producten und enthält gewöhnlich noch Spuren von unzersetztem Nitrobenzol, ferner Aceton und die dem Anilin homologen Basen, Toluidin und Xylidin, welche ihren Ursprung dem Toluol und Xylol verdanken, mit welchen das zur Darstellung von Nitrobenzol dienende Benzol gewöhnlich verunreinigt ist. Dazu kommt ausserdem, wenn bei der Operation zu viel Eisen angewandt wurde, Azobenzol, welches gegen Ende überdestillirt.

Aus der rohen Base kann durch wiederholte fractionirte Destillation des zwischen 180° und 190° übergehenden Theils fast reines Anilin dargestellt werden. Das Destillat wird von dem noch anwesenden Nitrobenzol durch Behandeln mit Säuren, Abfiltriren von dem ungelöst bleibenden

[1]) Laurent, J. pr. Chem. 32, 286.
[2]) Letheby, Jahresber. 1862, 336.

Oel und Zersetzung des Filtrats mit Alkalien, oder auch durch Ueberführen in das oxalsaure Salz und Umkrystallisiren desselben aus Wasser befreit. Ein so gereinigtes Product enthält jedoch noch immer Toluidin, welches sich nur sehr schwer von dem Anilin trennen lässt. Ein vollkommen Toluidin freies Anilin kann entweder durch Destillation von Indigo mit Kali, durch Reduction von Nitrobenzol, welches aus vollkommen chemisch reinem Benzol gewonnen wurde, oder durch Zersetzung von reinem Dimethylanilin [1]) mit Salzsäure dargestellt werden.

Zur Darstellung aus Indigo wird derselbe in fein gepulvertem Zustand in heisse concentrirte Kalilauge oder Natronlauge eingetragen, und die rothbraune Masse so lange der Destillation unterworfen, als ammoniakhaltiges Wasser nebst einem braunen Oel übergeht. Das letztere zerfällt bei der Destillation in ein braunes Harz, welches in der Retorte zurückbleibt, und in farbloses Anilin, dessen Menge ungefähr 20 Proc. des angewandten Indigos beträgt.

Will man reines Anilin aus Nitrobenzol gewinnen, so muss letzteres aus vollkommen chemisch reinem Benzol, wie es durch Gefrieren des gewöhnlichen, oder durch Destillation von benzoesaurem Kalk gewonnen wird, dargestellt sein, dieses wird am besten durch Behandlung mit Schwefelammonium reducirt. Dasselbe wird zu dem Zweck in ammoniakalischem Alkohol gelöst, und unter zeitweiligem Erwärmen anhaltend Schwefelwasserstoff in die Lösung geleitet. Nach einigen Tagen wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, das überschüssige Schwefelammonium und der Alkohol durch Destillation verjagt, das erhaltene Oel zur Befreiung von etwa unzersetzt gebliebenem Nitrobenzol in Salzsäure gelöst, und das Salz durch Destillation mit Natronlauge wiederum zerlegt. Durch Rectification des erhaltenen Products wird vollkommen reines Anilin gewonnen. Ein ebenso reines Product wird auch aus Hydrazobenzol gewonnen, und kann ausserdem aus dem Anilin erhalten werden, welches bei der Darstellung von Anilinroth mit arseniger Säure entsteht.

Umwandlungen des Anilins.

Wird das Anilin der Luft ausgesetzt, so färbt es sich gelb, dann braun und geht endlich in ein dunkles, in Wasser lösliches Harz über.

Bei hoher Temperatur wird das Anilin zersetzt. Werden die Dämpfe desselben durch ein rothglühendes Glasrohr geleitet, so scheidet sich viel Kohle ab, während Ammoniak und Blausäure entweichen und in der Vorlage eine braune Flüssigkeit verdichtet wird. Dieselbe enthält Benzol, einen indifferenten krystallinischen Körper, eine hochsiedende Base, und

[1]) Lauth, Berl. chem. Ges. 6, 677.

ausserdem Benzonitril [1]), welches wahrscheinlich durch die Einwirkung der Blausäure auf unzersetztes Anilin entstanden ist:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{CNH}_{\text{Blausäure}} = \underbrace{C_6H_5CN}_{\text{Benzonitril}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}}$$

Gegen sauerstoffabgebende Substanzen verhält sich Anilin, je nach der Natur des angewandten Oxydationsmittels, sehr verschieden.

In Berührung mit wasserfreier Chromsäure entzündet es sich, mit wässriger Chromsäure oder mit einem Gemisch von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure entstehen blaue und violette Farbstoffe; die Darstellung von Anilinviolett beruht auf dieser Reaction.

Wird das Anilin mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt, so entsteht nach Hofmann [2]) neben Ammoniak eine geringe Menge Chinon, während der grösste Theil eine weitergehende Zersetzung erleidet:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + O_2 = \underbrace{C_6H_4O_2}_{\text{Chinon}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}}$$

Eine sehr verdünnte salzsaure Anilinlösung wird durch übermangansaures Kali in Azobenzol umgewandelt, während gleichzeitig Spuren von Azoxybenzol und Hydrazobenzol auftreten (Glaser) [3]):

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + O_2 = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2}_{\text{Azobenzol}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Chlor verwandelt trocknes Anilin in eine theerartige Masse. Wird Chlor in wässriges Anilin geleitet, so lassen sich aus dem entstehenden Product Trichloranilin und Trichlorphenol abscheiden. Durch trocknes Brom entstehen Tribrom-, Dibrom- und Monobromanilin. Durch Jod entsteht im wesentlichen jodwasserstoffsaures Jodanilin. Chlorjod scheidet nach Stenhouse [4]) aus Anilinsalzen einen schwarzen Niederschlag aus, welchem zwei bis jetzt nicht näher untersuchte krystallinische Verbindungen beigemengt sind. Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure führt das Anilin in eine rothe, harzige Substanz über, aus welcher Hofmann Trichlorphenol und Perchlorchinon isolirt hat. Cyan vereinigt sich mit dem Anilin zu Cyananilin.

Rauchende Salpetersäure wirkt unter heftiger Reaction auf das Anilin ein; das Endproduct ist je nach der Concentration der angewandten Säuren Mono-, Di-, oder Trinitrophenol. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird das Anilin, je nach den Umständen, unter denen sich die Reaction vollzieht, in verschiedene Körper umgewandelt. In ver-

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1862, 335. [2]) Hofmann. Jahresber. d. Chem. 1863, 415. [3]) Glaser, Ann. Chem. Pharm. **142**, 364. [4]) Stenhouse, Jahresber. d. Chem. 1864, 421.

dünnter wässriger Lösung entsteht Phenol, welches jedoch grösstentheils durch die Anwesenheit von freier Salpetersäure in Nitrophenol [1]) umgewandelt wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{NO_2H}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol.}} + H_2O + 2N.$$

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Anilin entsteht entweder Diazobenzol oder Diazoamidobenzol, welche später ausführlich beschrieben werden sollen.

Wenn die Chloride, Bromide oder Jodide der Alkoholradicale auf das Anilin einwirken, so entstehen unter Ersetzung des Wasserstoffs im Ammoniakrest secundäre und tertiäre Amine. Diesen entsprechende Verbindungen werden durch Einwirkung der Chloride und Bromide zweiatomiger oder dreiatomiger Alkoholradicale erhalten, z. B. durch Aethylenchlorid und Chloroform. Verbindungen letzterer Art werden ebenfalls durch gleichzeitige Einwirkung von Phosphorchlorür und einem Säurechlorid auf Anilin erhalten, während durch Behandlung desselben mit Aldehyden Producte entstehen, welche den mittelst der Chloride zweiatomiger Alkoholradicale erhaltenen an die Seite gestellt werden müssen.

Durch Einwirkung von Vierfachchlorkohlenstoff entstehen aus dem Anilin substituirte Guanidine; dieselben Körper werden durch Behandlung des trocknen Anilins mit Chlorcyan gebildet, während Chlorcyan in ätherischer Lösung unter Bildung von Cyananilid einwirkt.

Durch Einwirkung von Säurechloriden, Säureäthern und Anhydriden entstehen Abkömmlinge des Anilins, in welchem der Wasserstoff des Ammoniakrestes ganz oder theilweise durch Säureradicale ersetzt ist, die sogenannten Anilide.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt Sulfoderivate des Anilins; Schwefel löst sich in siedendem Anilin unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf, wobei als Hauptproduct Thioanilin gebildet wird.

Mit Schwefelkohlenstoff entsteht Sulfocarbanilid oder Diphenylsulfoharnstoff, während durch Behandlung des Anilins mit Cyansäure oder den Aethern der Cyansäure und Cyanursäure phenylhaltige Abkömmlinge des gewöhnlichen Harnstoffs gebildet werden.

Verbindungen des Anilins.

Das Anilin vereinigt sich mit Säuren zu Salzen und bildet ausserdem mit verschiedenen Salzen Additionsproducte.

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **75**, 356.

Salze des Anilins.

Das Anilin verbindet sich direct mit Säuren und liefert damit meist gut krystallisirende Salze. Dieselben sind sämmtlich in Wasser und Alkohol löslich, in Aether jedoch meist unlöslich. Sie sind meist farblos, röthen sich aber leicht an der Luft, besonders in feuchtem Zustande. Mit Chlorkalk liefern sie eine violette, mit Chromsäure eine blaue Farbenreaction, und ertheilen bei Gegenwart von Salzsäure dem Fichtenholz und Hollundermark eine intensiv gelbe Färbung. Es sollen hier nur die wichtigsten Salze ausführlich abgehandelt werden.

Salzsaures Anilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\,Cl$, wird am besten durch Sättigen von Anilin mit Salzsäuregas dargestellt. Es krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind und ohne Zersetzung sublimirt werden können. Mit Goldchlorid entsteht ein gelber Niederschlag, welcher bald braun wird.

Das salzsaure Anilin-Platinchlorid,

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\,H\,Cl\right) . PlCl_4,$$

wird beim Erkalten eines Gemisches der verdünnten Lösung von salzsaurem Anilin und Platinchlorid in schönen gelben Nadeln erhalten.

Bromwasserstoffsaures Anilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\,Br$, wird wie die vorige Verbindung dargestellt und krystallisirt in gut ausgebildeten, meist violett gefärbten Krystallen. Es ist schwerer löslicher, als das salzsaure Salz, und lässt sich unzersetzt sublimiren.

Jodwasssersto ffsaures Anilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\,J$, bildet feine, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwieriger lösliche Nadeln.

Salpetersaures Anilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\,O\,N\,O_2$, wird aus einer Mischung von Anilin und Salpetersäure in concentrisch gruppirten Nadeln erhalten, welche unzersetzt sublimirbar sind. Wird das Salz über 190° erhitzt, so entweicht Wasser, und es entsteht neben einem theerigen Rückstand Nitroanilin.

Schwefelsaures Anilin, $2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right) O_2SO_2$. Wird Anilin und Schwefelsäure gemischt, so erstarrt das Gemenge sofort zu einem dicken Krystallbrei des schwefelsauren Salzes, welches durch Umkry-

stallisiren gereinigt wird. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, ist schwer löslich in verdünntem Alkohol, noch schwerer in absolutem, und unlöslich in Aether. Es lässt sich bis auf 100⁰ ohne Zersetzung erwärmen, darüber erhitzt, zerfällt es in Wasser, Anilin und Phenylsulfaminsäure. Bei noch höherer Temperatur tritt unter Bildung von Kohle, schwefliger Säure und von schwefligsaurem Anilin vollständige Zersetzung ein.

Schwefligsaures Anilin. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Anilin bei Gegenwart von Wasser entstehen gelbe Krystallmassen von schwefligsaurem Anilin, welche an der Luft unter Entfärbung schweflige Säure entwickeln. Wird Anilin mit überschüssiger trockner schwefliger Säure behandelt, so bilden sich gelbe Krystalle. Dieselben sind ein directes Additionsproduct der schwefligen Säure zum Anilin und besitzen die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N SO_2$. An der Luft verlieren sie allmälig schweflige Säure und gehen unter Entfärbung in eine Verbindung über, welche nach der Formel $2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N\right) SO_2$ zusammengesetzt ist, und welche noch im Stande ist, weitere schweflige Säure abzugeben. Die eben beschriebenen Verbindungen sind den Körpern, welche durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Ammoniak entstehen, analog zusammengesetzt.

Phosphorsaures Anilin. Man kennt Verbindungen des Anilins mit Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure.

Orthophosphorsaures Anilin.

1. Einfach saures Salz, $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\} N\right)_2\\H\end{matrix}\right\} PO_4$. Durch Behandeln von concentrirter Phosphorsäure mit überschüssigem Anilin wird eine weisse Krystallmasse erhalten, welche nach dem Pressen zwischen Fliesspapier in kochendem Alkohol gelöst, fleischfarbige, perlmutterglänzende Blättchen obiger Zusammensetzung liefert. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Aether, schwer in kaltem und leicht in siedendem Alkohol.

2. Zweifach saures Salz, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\} N\\H_2\end{matrix}\right\} PO_4$. Wird die wässrige Lösung des vorigen Salzes so lange mit Phosphorsäure versetzt, bis sie mit Chlorbarium keinen Niederschlag mehr giebt, und darauf eingedampft, so erhält man das Salz in weissen seideartigen Nadeln. Dieselben sind in Wasser, Aether und Alkohol in reichlicher Menge löslich. In der wässrigen Lösung bildet sich immer eine geringe Menge des ersten Salzes.

Pyrophosphorsaures Anilin, $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\Big)_2 H_3P_2O_7$. Beim Vermischen von überschüssigem Anilin mit Pyrophosphorsäure entsteht ein Gemenge von saurem und neutralem Salz in Gestalt eines gelatinösen, allmälig erhärtenden Niederschlags. Wird derselbe bis zur Lösung erhitzt, mit Säure übersättigt und im Wasserbade verdampft, so krystallisirt das saure Salz in nadelförmigen, dem schwefelsauren Anilin ähnlichen Krystallen aus, welche löslich in Wasser, und unlöslich in Alkohol und Aether sind.

Metaphosphorsaures Anilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NPO_3$. Das Salz fällt als weisse Gallerte aus, wenn eine concentrirte Lösung von Metaphosphorsäure in grossem Ueberschuss mit freiem, alkoholischem oder ätherischem Anilin vermischt wird. Nachdem die Substanz mit Aether von dem überschüssigen Anilin befreit ist, stellt dieselbe nach dem Trocknen eine weisse, amorphe hygroskopische Masse dar, welche löslich in Wasser, und unlöslich in Alkohol und Aether ist. Die wässrige Lösung wird beim Kochen unter Bildung von Orthophosphorsäure zersetzt. Sie löst metaphosphorsaures Silber; die Lösung wird jedoch beim Erhitzen unter theilweiser Reduction des Silbers roth gefärbt.

Sulfocyansaures Anilin entsteht durch Sättigen einer wässrigen Lösung von Rhodanwasserstoffsäure mit Anilin, und setzt sich beim Verdampfen der Lösung in Oeltropfen ab, welche bald zu Krystallen erstarren. Dasselbe liefert bei der trocknen Destillation Schwefelkohlenstoff, Schwefelammonium und Diphenylsulfocarbamid.

Oxalsaures Anilin, $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\Big)_2 O_2C_2O_2$, wird am besten durch Sättigen einer alkoholischen Oxalsäurelösung mit Anilin dargestellt. Der entstehende Krystallbrei wird mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Das Salz bildet sternförmige Gruppen undeutlich rhomboidaler Prismen, ist ziemlich löslich in heissem Wasser, wenig in Alkohol und unlöslich in Aether.

Die wässrige Lösung wird beim Stehen an der Luft unter Bildung eines braunen Pulvers zersetzt. Beim Erhitzen auf 150⁰ bis 160⁰ geht es fast vollständig in Diphenyloxamid über.

$$\underbrace{\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\Big)_2 O_2C_2O_2}_{\text{Oxalsaures Anilin}} = \underbrace{C_2O_2\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Diphenyloxamid.}} + 2H_2O$$

Das Anilin bildet mit der Citronensäure Pyroweinsäure, Aepfelsäure, Mellithsäure, Pikrinsäure, und noch verschiedenen anderen organischen Säuren ebenfalls krystallisirende Salze.

Additionssalze des Anilins [1]).

Das Anilin geht, ähnlich dem Ammoniak, directe Verbindungen mit vielen Salzen ein, welche als Ammoniumsalze betrachtet werden können, in denen der Wasserstoff theils durch Metalle, theils durch die Phenylgruppe ersetzt ist. Verbindungen des Anilins mit Salzen einatomiger Metalle sind nicht dargestellt, dagegen sind zahlreiche Verbindungen desselben mit Salzen der zwei-, drei- und vieratomigen Metalle von Schiff ausführlich untersucht. Die Additionssalze der zweiwerthigen Metalle besitzen die allgemeine Formel:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right).M'',$$

worin M'' die Salze von Kupfer, Zink, Quecksilber und Cadmium bezeichnen kann.

Die Verbindungen mit den Salzen dreiwerthiger Metalle haben die Formel:

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right).M''',$$

worin M''' durch die Salze des Arsens, Antimons und Wismuths ersetzt werden kann.

Von viertomigen Metallen ist nur eine Verbindung, das Anilin-Zinnchlorid, dargestellt, welchem die Formel:

$$4\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right).SnCl_4$$

zukommt.

Fast alle diese Salze krystallisiren gut und sind luftbeständig. Einige lösen sich ohne Zersetzung in Wasser und können aus demselben umkrystallisirt werden.

Abkömmlinge des Anilins, welche durch Substitution der Wasserstoffatome im Radical Phenyl C_6H_5 gebildet werden.

Die Wasserstoffatome des Phenyls im Anilin sind, wie bereits kurz angedeutet wurde, durch andere Elemente und Radicale ersetzbar. Es sind bis jetzt Anilinderivate dargestellt, welche durch Substitution von

1) Schiff, Journ. pr. Chem. 89, 226. Jahresber. d. Chem. 1863, 413.

einem, zwei, drei und vier Atomen Wasserstoff gebildet werden. Die Elemente und Radicale, welche direct in das Anilin eingeführt werden können, sind Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure, Schwefel und die einwerthige schwefelhaltige Gruppe $(SO_3H)'$.

Ausserdem sind noch verschiedene Körper bekannt, welche als Substitutionsproducte des Anilins angesehen werden können, wenn sie auch nicht direct aus demselben dargestellt sind. Hierher gehören die Amidoverbindungen des Phenols und der Phenoläther, welche man als Oxyanilin, Meth-, Aethoxyanilin etc. betrachten kann, und welche daher ebenfalls unter seinen Substitutionsproducten beschrieben werden sollen.

Zur Bildung dieser Anilinderivate bieten sich verschiedene Wege dar. Die beiden hauptsächlich angewandten Methoden beruhen darauf, dass entweder das Anilin selbst oder ein Anilid, z. B. Acetanilid (siehe dieses), der Einwirkung derjenigen Elemente, welche in dasselbe eingeführt werden sollen, ausgesetzt werden, oder dass Nitroderivate des Benzols, in welchem bereits andere Wasserstoffatome durch Elemente oder Radicale ersetzt sind, mit geeigneten Reductionsmitteln behandelt werden.

Auf beiden Wegen entstehen die Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure und Schwefel enthaltenden Abkömmlinge, während die Oxyderivate nur auf dem zweiten Wege erhalten werden können.

Die Mono-, Di- und Trinitroverbindungen des Anilins lassen sich ausserdem durch doppelte Zersetzung der Chlor- oder Brommono-, Di- und -Trinitrobenzole und der Di- und Trinitroanisole mittelst Ammoniak darstellen, während die Brom- und Chlorproducte aus den entsprechenden Substitutionsproducten des Isatins erhalten werden können.

Die meisten substituirten Aniline existiren in mehreren isomeren Modificationen. Von fast allen Monosubstitutionsproducten sind drei Modificationen bekannt, welche nach der in der Einleitung gegebenen Auseinanderseszung als Ortho-, Meta- und Para-Brom-, Chlor-, Jod-, Nitro- etc. Anilin beschrieben werden sollen.

Die substituirten Aniline haben theilweise noch die basischen Eigenschaften des Anilins beibehalten, und bilden mit Säuren den Ammoniaksalzen analoge Verbindungen. Die Monosubstitutionsproducte des Anilins: Monochlor-, Monobrom-, Monojod- und Mononitroanilin sind zwar schwächere Basen als das Anilin selbst, bilden jedoch noch leicht Salze; ebenso verhält sich das Thioanilin. Das Dichlor- und Dibromanilin verbinden sich zwar noch mit Säuren, die Salze zerfallen jedoch theilweise schon beim Kochen mit Wasser. Das Dinitroanilin und diejenigen Aniline, in denen drei oder vier Atome Wasserstoff durch Chlor oder Brom ersetzt sind, vereinigen sich grösstentheils nicht mehr mit Säuren; es existiren jedoch Bromsubstitutionsproducte des Anilins, welche mit stark basischen Eigenschaften begabt sind, und sehr beständige Salze bilden. Das Trinitroanilin verhält sich wie ein Säureamid, indem es durch Ein-

wirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Picrinsäure zerfällt.

In den Sulfosäuren des Anilins sind die basischen Eigenschaften ganz unterdrückt; dieselben verhalten sich wie starke Säuren.

Die Oxyderivate, besonders die Aetherverbindungen derselben, das Amidophenol, Amidoanisol etc. besitzen dagegen stark basische Eigenschaften, und verbinden sich wie das Anilin selbst mit Säuren zu wohlcharakterisirten beständigen Salzen.

Werden die Halogenverbindungen des Anilins mit nascirendem Wasserstoff behandelt, so wird Anilin regenerirt.

Eine grosse Anzahl der substituirten Aniline wird durch Einwirkung von Salpetrigsäureäthyläther in der Weise zersetzt, dass statt der Amidogruppe Wasserstoff eintritt und substituirte Benzole entstehen.

Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt, worin (R) ein einatomiges Element oder Radical bezeichnet:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(R)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{R. Anilin}} + \underbrace{NO\,OC_2H_5}_{\text{Salpetrigsäureäthyläther}} = N_2 + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{C_6H_5(R)}_{\text{R. Benzol.}}$$

Chlorsubstitutionsproducte des Anilins.

Monochloranilin, Chlorphenylamin, Monochloramidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_6ClN = \left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H_2\end{matrix}\right\}N.$

Es sind drei Modificationen des Monochloranilins dargestellt, von denen die Paraverbindung am genauesten untersucht ist. Die Paraverbindung ist fest, während die Ortho- und Meta-Verbindungen Flüssigkeiten bilden.

Orthochloranilin.

Dasselbe entsteht durch Reduction des flüssigen Chlornitrobenzols [1]) nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_4(NO_2)Cl}_{\text{Chlornitrobenzol}} + 6H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Chloranilin}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Base ist ein flüssiges Oel, welches bei 207° siedet und auch bei — 14° noch nicht fest wird.

[1]) Jungfleisch, Jahresber. d. Chem. 1868, 343.

Parachloranilin.

Dieses Chloranilin war das erste Beispiel einer chlorhaltigen Base und wurde im Jahre 1845 von Hofmann[1]) durch Destillation des Chlorisatins mit Aetzkali dargestellt:

$$\underbrace{C_8H_4ClNO_2}_{\text{Monochlorisatin}} + \underbrace{4\,KOH}_{\text{Kali}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5Cl\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Chloranilin}}$$

$$+ \underbrace{2\,K_2CO_3}_{\text{Kohlensaures Kali}} + \underbrace{2\,H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Das Monochloranilin bildet diamantglänzende Octaeder, welche bei 69 bis 70^0 schmelzen. Es ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Es destillirt über 200^0 fast ohne Zersetzung, ist jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, so dass es mit Salzsäure weisse Nebel erzeugt. Mit den Wasserdämpfen ist es ebenfalls leicht flüchtig. Es besitzt einen angenehmen Geruch und brennenden Geschmack. Der Dampf brennt mit leuchtender grüngesäumter Flamme.

Das Parachloranilin entsteht ausser aus dem Chlorisatin durch Reduction des bei 83^0 schmelzenden Chlornitrobenzols und durch Destillation des bei der Einwirkung von Chlor auf Acetanilid (siehe dieses) sich bildenden Monochloracetanilids mit Kalilauge:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Monochloracetanilid}} + \underbrace{KOH}_{\text{Kali}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Chloranilin}} + \underbrace{C_2H_3O_2K}_{\text{Essigsaures Kali.}}$$

Zur Darstellung aus Chlorisatin wird dasselbe mit concentrirter Kalilauge und Stücken von festem Aetzkali destillirt, bis der Rückstand fest geworden ist, und ein braunes, nicht mehr erstarrendes Oel übergeht. Das zuerst überdestillirte krystallinische Product ist Chloranilin, welches mit Wasser, worin es fast unlöslich ist, gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird.

Zur Gewinnung des Chloranilins aus Chloracetanilid[2]) wird letzteres mit Kalilauge im Dampfstrom destillirt. Bei dieser Operation wird ausser dem Monochloranilin etwas Dichloranilin gebildet, welches seine Entstehung einer geringen Menge Dichloracetanilid verdankt, mit welcher das Monochloracetanilid immer verunreinigt ist.

Zur Trennung der beiden Körper wird daher das Destillat mit Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser aufge-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 53, 8. [2]) Mills, Ann. Chem. Pharm. 121, 281. Griess, ibid. 121, 265.

nommen und nach dem Erkalten filtrirt. Da das Dichloranilin beim Eindampfen die Salzsäure verliert, und als freie Base in kaltem Wasser fast unlöslich ist, so bleibt es beim Filtriren der erkalteten Lösung fast vollständig zurück, und das Filtrat enthält nur das salzsaure Salz des Monochloranilins, welches durch Ammoniak oder Kali gefällt werden kann.

Am besten eignet sich zur Darstellung des reinen Monochloranilins wohl das bei 83° schmelzende Chlornitrobenzol[1]), welches etweder durch Schwefelammonium oder durch Zinn und Salzsäure auf dem früher beim Anilin beschriebenen Wege in die Amidoverbindung übergeführt werden kann.

In seinen Reactionen verhält sich das Chloranilin dem Anilin sehr ähnlich. Chlor verwandelt dasselbe bei Gegenwart von Wasser wesentlich in Trichloranilin und Trichlorphenol. Die Bildungsweise dieser beiden Substanzen kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Chloranilin}} + 4\,Cl = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Trichloranilin}} + 2\,HCl.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Chloranilin}} + 4\,Cl + H_2O = \underbrace{C_6H_2Cl_3OH}_{\text{Trichlorphenol.}} + HCl + NH_4Cl$$

Brom liefert Dibromchloranilin (siehe dieses). Beim Erhitzen des Chloranilins mit starker Salpetersäure entsteht unter Entwickelung rother Dämpfe zuerst eine dunkelrothe, dann schwarze Flüssigkeit, aus welcher sich bisweilen gelbe Nadeln absetzen, welche wahrscheinlich aus Chlordinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_2ClOH$ bestehen. Ausserdem entstehen geringe Mengen Chlorpikrin. Chlorsaures Kali und Salzsäure erzeugen mit Chloranilin ausser den Substitutionsproducten des Phenols Trichlorphenol $C_6H_2Cl_3OH$ und Pentachlorphenol C_6H_5OH noch Tetrachlorchinon $C_6Cl_4O_2$. Natriumamalgam wandelt das Chloranilin wieder in Anilin um. Beim Ueberleiten der Dämpfe des Chloranilins über glühenden Kalk entsteht unter Kohleabscheidung Anilin und Ammoniak, beim Ueberleiten über schmelzendes Kalium bildet sich und zwar ebenfalls unter Kohleabscheidung Chlorkalium und Cyankalium.

Salze des Parachloranilins.

Die basischen Eigenschaften des Anilins sind im Chloranilin durch den Eintritt von Chlor abgeschwächt. Es bildet jedoch mit den meisten Säuren wohlcharakterisirte und gut krystallisirende Salze. Die Lösungen derselben röthen Lackmuspapier.

Die Base wird aus ihren Salzen durch Aetzalkalien und durch kohlen-

[1]) Griess, Jahresber. d. Chem. 1866, 457.

saure Alkalien, bei letzteren unter Entwickelung von Kohlensäure abgeschieden. Auch Ammoniak fällt Chloranilin aus den Lösungen derselben aus, wird jedoch in der Hitze von demselben ausgetrieben. Die Salze färben Fichtenholz und Hollundermark tief gelb; mit Chlorkalk nehmen sie eine schwach violette, bald orangegelb werdende Färbung an.

Salzsaures Chloranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H_3\end{matrix}\right\} NCl$, wird durch Sättigung son siedender Salzsäure mit der freien Base erhalten. Beim Erkalten der Lösung schiesst es in grossen durchsichtigen, monoklinen Krystallen an, welche durch freiwilliges Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure noch grösser erhalten werden. Dieselben werden beim Erwärmen undurchsichtig und lassen sich mit einiger Vorsicht unzersetzt sublimiren.

Salzsaures Chloranilin-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H_3\end{matrix}\right\} NH_2Cl\right)_2 . PtCl_4,$$

wird durch Vermischen der beiden Lösungen als orangerother Niederschlag erhalten und krystallisirt in Blättchen. — Quecksilberchlorid und Zinnchlorür geben ebenfalls mit dem salzsauren Chloranilin krystallinische Doppelverbindungen.

Salpetersaures Chloranilin krystallisirt in grossen Blättern und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen schmelzen dieselben unter theilweiser Zersetzung zu einem dunklen Oele.

Schwefelsaures Chloranilin, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H_3\end{matrix}\right\} N\right)_2 SO_2O_2$, wird als eine krystallinische Masse niedergeschlagen, wenn mit wenig Wasser verdünnte Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung von Chloranilin gesetzt wird. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in violettweissen Blättchen, aus siedendem Alkohol in feinen silberglänzen Nadeln.

Phosphorsaures Chloranilin setzt sich in blättrigen Krystallen ab, wenn eine wässrige Lösung von Phosphorsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base getropft wird. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Saures oxalsaures Chloranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H_3\end{matrix}\right\} NHC_2O_4 + H_2O$. Das Salz bildet sich beim Auflösen der Base in einer warmen Lösung von Oxalsäure und setzt sich beim Erkalten in langen Prismen ab,

welche dem Salpeter ähnlich sind. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung wird an der Luft unter Abscheidung eines rothen Pulvers zersetzt.

Metachloranilin.

Dasselbe wurde von Griess[1]) durch Behandlung des bei 48⁰ schmelzenden Nitrochlorbenzols mit Schwefelammonium dargestellt und ist ein flüssiges, in Wasser schwer lösliches Oel.

Das salzsaure Platindoppelsalz der Base bildet gelbe Krystalle, welche in der Form von der Platinverbindung des Parachloranilins abweichen.

Ein Chloranilin, welches mit diesem wahrscheinlich identisch ist, wurde von Beilstein und Kurbatow[2]) erhalten. Dasselbe siedet bei 230^0. Sein specif. Gew. ist bei $0^0 = 1{,}2432$.

Das salzsaure Salz bildet Blättchen, das salpetersaure dicke kurze Nadeln.

Dichloranilin, Dichlorphenylamin, Dichloramidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_5Cl_2N_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_3Cl_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Es sind mit Sicherheit zwei verschiedene Dichloraniline bekannt.

α-Dichloranilin[3]).

Dasselbe entsteht durch Destillation von Dichloracetanilid mit Alkalien oder mit Salzsäure nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_3Cl_2 \\ C_2H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Dichloracetanilid}} + \underbrace{KOH}_{\text{Kali}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_3Cl_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Dichloranilin}} + \underbrace{C_2H_3O_2K}_{\text{Essigsaures Kali.}}$$

Das α-Dichloranilin krystallisirt in prächtigen, langen, seideglänzenden prismatischen Nadeln, welche bei 63^0 schmelzen und bei 245^0 fast ohne Zersetzung sieden. Es ist beinahe unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether.

1) Ann. Chem. Pharm. **121**, 257. **137**, 39. 2) Berl. chem. Ges. **7**, 1456.
3) Griess, Ann. Chem. Pharm. **121**, 257. Beilstein und Kurbatow, Berl. chem. Ges. **7**, 1760. Otto N. Witt, Berl. chem. Ges. **7**, 1602.

Das salzsaure Salz krystallisirt in sternförmig vereinigten glänzenden Nadeln, welche sich in Berührung mit Wasser vollständig in Salzsäure und die freie Base spalten.

β-Dichloranilin.

Dasselbe wird durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das bei 64 bis 65° schmelzende Dichlornitrobenzol [1]) dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in langen schneeweissen, etwas brüchigen Nadeln, welche bei 50,5° schmelzen.

Eine mit dem Dichloranilin gleich zusammengesetzte Verbindung wurde von Hofmann [2]) durch Destillation des Dichlorisatins mit Kali dargestellt. Dieselbe ist jedoch nicht genau genug untersucht, um feststellen zu können, ob sie mit einer der oben beschriebenen Verbindungen identisch ist oder nicht.

Trichloranilin, Trichlorphenylamin, Trichloramidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_4Cl_3N = \left.\begin{matrix}C_6H_2Cl_3\\H_2\end{matrix}\right\} N$.

Das Trichloranilin wurde von Erdmann [3]) entdeckt. Derselbe erhielt die Verbindung neben Trichlorphenol durch Einwirkung von Chlor auf Indigo, erkannte sie jedoch nicht als einen Abkömmling des Anilins, da er den Stickstoff darin übersah.

Das Trichloranilin bildet weisse, zarte, sehr zerrbrechliche Nadeln und Blättchen, welche bei 96,5° schmelzen und bei 86° wieder krystallinisch erstarren. Es siedet bei 270° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es ist wenig löslich in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser; Alkohol und Aether lösen es leicht. Die Base besitzt einen eigenthümlichen Geruch; sie ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben.

Hofmann [4]) erhielt das Trichloranilin durch Einwirkung von Chlor auf Anilin oder Chloranilin, und befreite die Base von dem gleichzeitig entstehenden Trichlorphenol durch Destillation mit Kali.

Das Trichloranilin entsteht ebenfalls durch Erhitzen des Trichlornitrobenzols [5]) mit Zinn, Salzsäure und Alkohol.

Das Trichloranilin geht weder mit Säuren, noch mit Alkalien Verbindungen ein, löst sich jedoch in starker Kalilauge und nicht zu verdünnten Säuren auf.

[1]) Witt, Berl. chem. Ges. 8, 145. Lesimple, Jahresber. der Chem. 1868, 735. [2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 53, 33. [3]) Erdmann, Journ. pr. Chem. 19, 331. [4]) Ann. Chem. Pharm. 53, 8. [5]) Lesimple, Ann. Chem. Pharm. 137, 125.

Tetrachloranilin, Tetrachlorphenylamin, Tetrachloramidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_3Cl_4N = \left.\begin{matrix}C_6HCl_4\\H_2\end{matrix}\right\}N.$

Dasselbe wird durch Reduction des Tetrachlornitrobenzols [1]) mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es bildet feine weisse voluminöse Nadeln, welche, dem Licht ausgesetzt, roth werden und bei 90° schmelzen. Dieselben sind fast unlöslich in Wasser, jedoch ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol. Der Körper verbindet sich nicht mit Säuren.

Bromsubstitutionsproducte des Anilins.

Monobromanilin, Bromphenylamin, Bromamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_6BrN = \left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_2\end{matrix}\right\}N.$

Man kennt drei isomere Monobromaniline, welche sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper sind.

Orthobromanilin.

Die Base entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das bei 43,1° schmelzende Bromnitrobenzol [2]). Sie bildet eine feine farblose Krystallmasse, welche bei 31 bis 31,5° schmilzt und bei 229° unzersetzt siedet. Weitere Beobachtungen über die Eigenschaften des Körpers liegen nicht vor.

Parabromanilin.

Diese Modification des Monobromanilins wurde zuerst durch Erhitzen von Bromisatin [3]) mit Kalilauge erhalten und entsteht ausserdem bei verschiedenen anderen Processen.

Das Parabromanilin bildet grosse farblose Octaeder, welche bei 63° schmelzen und nicht ohne Zersetzung destillirbar sind.

Zur Darstellung desselben aus Bromisatin mittelst Aetzkali wird ein Gemenge der beiden Substanzen so lange der Destillation unterworfen, bis der Rückstand fast trocken geworden ist und ein nicht mehr erstarrendes Oel überdestillirt. Die im Anfang übergehenden öligen, bald erstarrenden Tropfen, werden zur Reinigung mit Wasser gewaschen, und liefern durch Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Product. Es kann ebenfalls leicht durch Destillation von Bromacetanilid mit Kalilauge dar-

[1]) Lesimple, Jahresber. der Chem. 1868, 735. [2]) Fittig u. Mager, Berl. chem. Ges. 7, 1179. [3]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 53, 42.

gestellt und auf dieselbe Weise, wie Parachloranilin gereinigt werden. Nach Griess[1]) wird durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf eine alkoholische Lösung von Diazobrombenzolimid Bromanilin gebildet. Die Bildung desselben wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$C_6BrH_4N_3 + 8H = \left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2NH_3.$$

Die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf die Diazoverbindung ist beendet, wenn die Lösung auf Zusatz von Wasser keinen Niederschlag mehr liefert. Die Lösung wird darauf auf dem Wasserbade verdunstet, und das entstandene Bromanilin durch Destillation mit Kalilauge in reinem Zustande erhalten. Das Bromanilin entsteht ausserdem noch durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol[2]), und wird ebenfalls in geringer Menge neben höher gebromten Anilinen bei gemässigter Einwirkung von Brom auf Anilin gebildet. Zur Darstellung ist der letztere Weg nicht geeignet.

Durch nascirenden Wasserstoff wird das Bromanilin in Anilin übergeführt. Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung desselben entsteht Benzidin. Bei wiederholter Destillation wird es unter Bildung von Anilin, Di- und Tribromanilin zersetzt. Seine Salze sind krystallisationsfähig.

Das chlorwasserstoffsaure Bromanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden strahligen Massen und kann beim Verdunsten über Schwefelsäure in wohl ausgebildeten monoklinen Prismen erhalten werden. Das Platindoppelsalz,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 PtCl_4,$$

bildet orangegelbe krystallinische Blättchen.

Das neutrale oxalsaure Bromanilin, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 C_2O_4$, wird durch Fällen der alkoholischen Lösung von Bromanilin mit wässriger Oxalsäure dargestellt, und krystallisirt aus heissem Wasser in undeutlichen Krystallen.

Metabromanilin.

Dasselbe wird durch Reduction des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols[3]) mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Es bildet eine völlig farblose Krystallmasse, die sich am Licht kaum färbt. Es schmilzt bei 18° bis 18,5° und siedet bei 251°. Durch Chlorkalk wird die wässrige Lösung violett gefärbt. Nascirender Wasserstoff führt die Base in Anilin über.

Das chlorwasserstoffsaure Salz wird in kleinen, weissen, perlmutter-

[1]) Griess, Jahresber. d. Chem. 1866, 453. [2]) Fittig u. Mager, Berl. chem. Ges. 7, 1175. [3]) Dieselben, Berl. chem. Ges. 8, 364.

glänzenden Tafeln erhalten, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich sind.

Das Platindoppelsalz bildet gelbe Prismen.

Dibromanilin, Dibromphenylamin, Dibromamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_5Br_2N = \left.\begin{matrix} C_6H_3Br_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Man kennt vier isomere Modificationen des Dibromanilins, welche als α-, β-, γ- und δ-Dibromanilin bezeichnet werden sollen.

α-Dibromanilin.

Das α-Dibromanilin bildet glatte Nadeln oder lange Blätter, welche bei 79,5° schmelzen. Es ist selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich, wird jedoch von Alkohol leicht gelöst. Die Verbindung wurde zuerst von Hofmann [1]) durch Destillation von Dibromisatin mit Kalilauge dargestellt. Das dabei entstehende krystallinische Destillat wird mit Wasser gewaschen und dann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper entsteht ferner durch directe Einwirkung von Brom auf Anilin und durch Reduction von Nitrometadibrombenzol (Schmelzpunkt 61,6°). Es wird am besten durch Destillation des durch Einwirkung von Brom auf Acetanilid [2]) entstehenden Dibromacetanilids mit Kalilauge dargestellt. Es geht dabei in öligen Tropfen über, welche bald zu weissen Nadeln erstarren. Da das Dibromacetanilid gewöhnlich nicht ganz frei von der Mono- und Tribromverbindung erhalten wird, so ist das Dibromanilin dem entsprechend durch Mono- und Tribromanilin verunreinigt. Das Product wird daher mit warmer, mässig verdünnter Salzsäure behandelt, welche etwa vorhandenes Tribromanilin ungelöst zurücklässt. Wird darauf die salzsaure Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Wasser gewaschen, so gehen die etwa vorhandenen Spuren des salzsauren Monobromanilins in die Lösung über, während die Dibromverbindung ungelöst zurückbleibt.

Das Dibromanilin ist eine sehr schwache Base. Die Salze sind krystallisirbar, jedoch sehr wenig beständig. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes verliert beim Kochen, und selbst beim freiwilligen Verdunsten über Aetzkalk, alle Säure und hinterlässt reines Dibromanilin.

Das salzsaure Dibromanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3Br_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, bildet krystallinische Büschel. Das salzsaure Dibromanilin-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_3Br_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 PtCl_4,$$

krystallisirt in gelben Prismen und ist sehr leicht zersetzbar.

1) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **53**, 8. 2) Griess, Ann. Chem. Pharm. **121**, 267.

β-Dibromanilin.

Diese Verbindung wird durch Behandlung des aus Paradibrombenzol erhaltenen Dibromnitrobenzols [1]) mit Zinn und Salszäure dargestellt und aus Alkohol in schönen atlasglänzenden, zu Warzen vereinigten Prismen krystallisirt erhalten. Sie schmilzt bei 51 bis 52⁰. Sie ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol. Sie bildet sehr schön krystallisirende, aber ausnehmend leicht zersetzbare Salze, da ihre Verwandtschaft zu Säuren sehr gering ist.

Das salpetersaure Dibromanilin, durch sehr lange anhaltendes Digeriren der Base mit Salpetersäure erhalten, bildet perlmutterglänzende Blättchen. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem weniger schwer löslich.

γ-Dibromanilin.

Dasselbe wird durch Reduction des bei 104,5⁰ schmelzenden Nitrodibrombenzols [2]) mit Zinn und Salzsäure dargestellt und durch Destillation im Dampfstrom in reinem Zustand gewonnen. Es bildet weisse Nadeln, welche bei 56,5⁰ schmelzen, und besitzt stark ausgeprägte basische Eigenschaften. Das salzsaure γ-Dibromanilin wird aus Wasser, welches mit wenig Salzsäure angesäuert ist, in Krystallen erhalten. Durch reines Wasser wird das Salz partiell zersetzt.

Bei der Behandlung des γ-Dibromanilins mit Brom und Wasser entsteht Pentabromanilin.

δ-Dibromanilin.

Dasselbe entsteht durch Reduction des bei 58,6⁰ schmelzenden Nitroorthodibrombenzols [3]) und bildet weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 80,4⁰ liegt. Es zeigt stark basische Eigenschaften.

Tribromanilin, Tribromphenylamin, Tribromamidobenzol [4]).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_6H_2Br_3\\H_2\end{matrix}\right\}N.$

Es existiren zwei Modificationen des Tribromanilins.

[1]) V. Meyer u. Stüber, Ann. Chem. Pharm. **165**, 180. [2]) Körner, Gaz. ch. it. **4**, 368. Städel, Jahresber. II, 314. [3]) Körner, Gaz. ch. it. **4**, 370. [4]) Fritsche, Journ. pr. Chem. **20**, 453. **27**, 135. **28**, 202.

α-Tribromanilin.

Diese Verbindung [1]) entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Anilin, Ortho- und Parabromanilin oder ein Anilinsalz. Das Tribromanilin bildet farblose, glänzende, lange, dünne Nadeln, welche bei 119,6⁰ schmelzen und bei 300⁰ sieden. Nach dem Schmelzen ist es eine spröde Masse von krystallinischem Gefüge. Mit Wasserdämpfen ist es leichtflüchtig. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, selbst in siedendem, wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und Aether.

Zur Darstellung wird die wässrige Lösung eines Anilinsalzes so lange mit wässrigem Brom vermischt, bis der Geruch des letzteren schwach vorwaltet. Die Verbindung fällt dabei allmälig in weissen mikroskopischen Nadeln aus. Dieselben werden durch Destillation gereinigt, und das bald erstarrende Destillat aus Alkohol umkrystallisirt.

Man kann zur Darstellung des Tribromanilins auch reines Anilin mit überschüssigem trocknen Brom behandeln; jedoch ist wegen der Heftigkeit, mit welcher diese Reaction sich vollzieht, die erste Methode vorzuziehen.

Das Tribromanilin besitzt keine basischen Eigenschaften und verbindet sich daher nicht mit Säuren. In verdünnten Säuren und Alkalien ist es unlöslich; von starker Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure wird es jedoch selbst in der Wärme ohne Zersetzung gelöst. Von concentrirter Kalilauge wird es auch in der Siedhitze nicht verändert.

β-Tribromanilin.

Dasselbe entsteht durch Reduction des bei 112⁰ schmelzenden Nitrotribrombenzols [2]), schmilzt noch nicht bei 130⁰ und zersetzt sich beim stärkeren Erwärmen. Es zeichnet sich durch seine basischen Eigenschaften aus und verbindet sich leicht mit Säuren.

Tetrabromanilin, Tetrabromphenylamin, Tetrabromamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_3Br_4N = \left.\begin{matrix} C_6HBr_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Das Tetrabromanilin entsteht durch Behandlung von Metabromanilin [3]) oder β-Dibromanilin mit überschüssigem Brom. Es krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung, welche etwas Toluol enthält, in vollkommen farblosen, langen seideglänzenden Nadeln, welche bei 115,3⁰ schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in glasglänzenden Nadeln oder Prismen.

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **53**, 8. Körner, Gaz. ch. it. **4**, 328. C. Wurster u. Nölting, Berl. chem. Ges. **7**, 1564. [2]) Körner, Gaz. ch. it. **4**, 409. [3]) Körner, Gaz. ch. it. **4**, 328.

Pentabromanilin, Pentabromphenylamin, Pentabromamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_2Br_5N = \left.\begin{matrix} C_6Br_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Das Pentabromanilin [1]) entsteht durch Behandlung einer verdünnten Lösung von salzsaurem γ-Dibromanilin mit überschüssigem Brom und wird aus einer Mischung von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Toluol in grossen pyramidalen, diamantglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Dieselben sind bei 222° noch nicht schmelzbar.

Chlordibromanilin, Chlordibromphenylamin, Chlordibromamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_4Br_2ClN = \left.\begin{matrix} C_6H_2Br_2Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Diese dem Tribrom- oder Trichloranilin analoge Verbindung wurde von Hofmann [2]) durch Einwirkung von trocknem Brom auf Chloranilin oder von Bromwasser auf die Lösung eines Chloranilinsalzes dargestellt und durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

Das Chlordibromanilin bildet weisse Prismen, welche in heissem Wasser zu einem braunen Oel schmelzen. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt in glänzenden Nadeln. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch in Alkohol und Aether.

Jodsubstitutionsproducte des Anilins.

Von Jodsubstitutionsproducten sind nur zwei Modificationen des Monojodanilins bekannt. Jodverbindungen des Anilins, welche den Bi- und Tri-Brom- und Chlorverbindungen des Anilins entsprechen, sind noch nicht dargestellt.

[1]) Körner, Gaz. ch. it. **4**, 368. [2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **53**, 8.

Monojodanilin, Jodphenylamin, Jodamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_6JN = \left.\begin{matrix}C_6H_4J\\H_2\end{matrix}\right\} N$.

Parajodanilin.

α-Jodanilin von Hofmann.

Das Parajodanilin [1]) krystallisirt in Nadeln oder Prismen, nicht in Octaedern wie die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Es schmilzt bei 60° und erstarrt bei 51°. Beim Erkalten bleibt es oft noch lange flüssig, besonders leicht unter Wasser. In letzterem ist die Verbindung sehr wenig löslich, jedoch leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen. Bei mässiger Hitze verdampft sie unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Fichtenholz und Hollundermark werden, wie vom Anilin, gelb gefärbt; mit Chlorkalk entsteht eine röthliche Färbung. Der Dampf ist mit leuchtender Flamme brennbar.

Darstellung und Entstehungsweisen. Das Parajodanilin bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf Anilin nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N\right)}_{\text{Anilin}} + J_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\H_2\end{matrix}\right\} N}_{\text{Jodanilin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Jodwasserstoffsaures Anilin.}}$$

Ein mit diesem Producte vollkommen identisches Jodanilin wird durch Behandlung des bei 171,5° schmelzenden Jodnitrobenzols [2]) mit reducirenden Agentien, z. B. Schwefelammonium, oder noch besser mit Zinn und Salzsäure erhalten.

Zur Darstellung des Jodanilins aus Jod und Anilin wird $1^1/_2$ Thl. Jod nach und nach in 1 Thl. ganz trocknes Anilin eingetragen und die entstandene braune Krystallmasse mit Salzsäure von 11,1 specif. Gew. gemischt. Das Anilin geht in Lösung, während das salzsaure Jodanilin als stark gefärbtes Krystallpulver ungelöst zurück bleibt. Dasselbe wird wiederholt mit Salzsäure von der oben angeführten Concentration gewaschen und mehrfach, zuletzt unter Zusatz von Thierkohle, aus Wasser umkrystallisirt. Oder man löst das rohe salzsaure Jodanilin in siedendem

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 67, 61. [2]) Kekulé, Jahresber. d. Chem. 1866. 430. Griess, Jahresber. d. Chem. 1866, 457.

Wasser, leitet bis zur Entfärbung schweflige Säure in die Lösung, und krystallisirt das beim Erkalten sich abscheidende fast farblose Product unter Zusatz von Thierkohle aus kochendem Wasser um. Das auf diese Weise in blendend weissen Krystallen erhaltene salzsaure Jodanilin wird aus seiner wässrigen Lösung mittelst Ammoniak gefällt, und zur völligen Reinigung nochmals aus seiner alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser abgeschieden. Die Mutterlaugen der salzsauren Verbindung können zur Gewinnung des noch darin enthaltenen Jodanilins mit Ammoniak gefällt, und das abgeschiedene Product kann auf die oben beschriebene Weise gereinigt werden.

Zur Darstellung aus Jodnitrobenzol wird ebenso verfahren wie bei der Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol angegeben wurde.

Umwandlungen. Das Jodanilin wird an der Luft braun, bedeckt sich mit einer metallglänzenden Schicht und nimmt dann allmälig eine schwarze Farbe an, welche sich nach und nach durch die ganze Masse verbreitet.

Mit Chlor, Brom, Salpetersäure und einem Gemisch von chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert das Jodanilin dieselben Producte wie das Anilin, indem zuerst unter dem Einfluss der angeführten Reagentien das Jod abgeschieden wird.

Kaliumamalgam giebt mit der wässrigen Lösung Anilin, Jodkalium und einen gelben krystallinischen Körper von aromatischem Geruch. Wirkt Zink auf eine Lösung von Jodanilin in überschüssiger Schwefelsäure, so entsteht Jod und Anilin.

Salpetrige Säure wandelt den Körper in Diazojodbenzol um. Mit Jodäthyl entsteht schon in der Kälte unter Abscheidung von Jod Aethylanilin, während mit Bromäthyl bromwasserstoffsaures Aethyljodanilin gebildet wird.

Durch Einwirkung von Chlorcyan wird aus einer wasserhaltigen ätherischen Lösung von Jodanilin zuerst salzsaures Jodanilin gefällt, welches sich jedoch bald wieder auflöst, und als Endproduct der Einwirkung entsteht ein durchscheinendes, langsam krystallisirendes Harz. Dasselbe ist ein Gemenge von salzsaurem Dijoddiphenylguanidin, Jodphenylharnstoff und salzsaurem Jodanilin, dessen Bildung durch die folgenden Gleichungen erklärt wird:

I.

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Jodanilin}} + \underbrace{CNCl}_{\text{Chlorcyan}} = \underbrace{C_{13}H_{11}J_2N_3\,.\,HCl}_{\text{Salzsaures Dijoddiphenylguanidin.}}$$

II.

$$\underbrace{2\left(\begin{matrix}C_6H_4J\\H_2\end{matrix}\Big\}N\right)}_{\text{Salzsaures Jodanilin}} + \underbrace{CNCl}_{\text{Chlorcyan}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} =$$

$$\underbrace{CO\left\{\begin{matrix}NHC_6H_4J\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Jodphenylharnstoff}} + \underbrace{\left(\begin{matrix}C_6H_4J\\H_3\end{matrix}\Big\}N\,.\,Cl\right)}_{\text{Salzsaures Jodanilin.}}$$

Salze des Jodanilins. Das Jodanilin bildet Salze, welche mit derselben Leichtigkeit wie die Anilinsalze krystallisiren und meist schwerer löslich sind, als diese. Seine basischen Eigenschaften sind jedoch schwächer als diejenigen des Anilins, so dass es von letzterem aus seinen Salzen abgeschieden wird. Es fällt Aluminiumsalze, während Eisen und Zinksalze nicht von demselben zerlegt werden.

Chlorwasserstoffsaures Jodanilin, $\begin{matrix}C_6H_4J\\H_3\end{matrix}\Big\}NCl$, krystallisirt aus heisser Salzsäure in grossen dünnen Blättern. Das Salz ist in Wasser wenig löslich und wird aus dieser Lösung durch Chlorwasserstoffsäure wieder ausgefällt. Von Alkohol wird es leicht gelöst. Mit Goldchlorid liefert dasselbe einen scharlachrothen, jedoch wenig beständigen Niederschlag.

Das chlorwasserstoffsaure Jodanilin-Platinchlorid,

$$\left(\begin{matrix}C_6H_4J\\H_3\end{matrix}\Big\}NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

bildet ein orangefarbenes Krystallpulver.

Das bromwasserstoffsaure Jodanilin ist der Salzsäureverbindung sehr ähnlich. Das jodwasserstoffsaure Salz bildet eine leicht zersetzbare, strahlig krystallinische Masse.

Das salpetersaure Jodanilin bildet prachtvolle haarfeine Nadeln von grosser Länge, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Schwefelsaures Jodanilin, $\left(\begin{matrix}C_6H_4J\\H_3\end{matrix}\Big\}N\right)_2 O_2S_2O_2$. Das Salz krystallisirt in glänzenden Schuppen. Seine wässrige Lösung scheint sich beim Kochen zu zersetzen.

Oxalsaures Jodanilin, $\left(\begin{matrix}C_6H_4J\\H_3\end{matrix}\Big\}N\right)_2 C_2O_4$, krystallisirt in langen flachen Nadeln. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Metajodanilin.

β-Jodanilin von Griess.

Dasselbe wird durch Behandlung des bei 34° schmelzenden Jodnitrobenzols [1]) mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellt.

Es bildet weisse silberglänzende Blättchen, welche bei 25° schmelzen.

Nitrosubstitutionsproducte des Anilins.

Nitroanilin, Nitrophenylamin, Amidonitrobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_6N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Es sind drei isomere Nitroaniline dargestellt worden.

Orthonitroanilin.

Das Orthonitroanilin [2]) bildet dunkelgelbe, feine Nadeln, welche bei 71,5° schmelzen und in kleinen Mengen unzersetzt flüchtig sind. Beim Sublimiren erhält man Oeltröpfchen, welche später krystallinisch erstarren. Die Krystalle sind mit den Wasserdämpfen leichtflüchtig.

Die Base lässt sich durch Zersetzung des Orthonitroacetanilids mit Kalilauge darstellen. Sie entsteht ausserdem durch Reduction von Orthodinitrobenzol[3]) und durch Behandlung des bei 43° schmelzenden Bromnitrobenzols [4]) oder des bei 49,4° schmelzenden Jodnitrobenzols mit Ammoniak; auf dieselbe Weise kann sie aus dem Nitroanisol [5]), welches aus flüchtigem Nitrophenol erhalten ist, dargestellt werden. Die folgenden Gleichungen mögen die beiden letzten Reactionen erläutern:

I.

$$\underbrace{C_6H_4JNO_2}_{\text{Jodnitrobenzol}} + NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Jodwasserstoffsaures Nitroanilin}}$$

II.

$$\underbrace{C_6H_4(NO_2)OCH_3}_{\text{Nitroanisol}} + NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitroanisol}} + \underbrace{CH_3OH}_{\text{Methylalkohol}}$$

1) Griess, Jahresber. d. Chem. 1866, 458. 2) Körner, Gaz. ch. it. **4**, 319. 3) Berl. chem. Ges. **7**, 1372. 4) Walker u. Zinke, Berl. Ber. V, 114. 5) Salkowsky, Ann. Chem. Pharm. **174**, 277.

Zur Darstellung des Nitroanilins nach der ersteren Gleichung wird das Bromnitrobenzol 10 bis 14 Stunden mit concentrirtem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 180° bis 190° erhitzt; das erhaltene Product wird zur Trockne verdampft und das zurückbleibende Nitroanilin aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es scheidet sich aus der wässerigen Lösung in Oeltropfen ab, welche allmälig erstarren. Durch reducirende Mittel wird das Orthonitroanilin in Orthophenylendiamin übergeführt.

Die Salze sind gelb gefärbt und wenig beständig. Das chlorwasserstoffsaure Orthonitroanilin bildet lange gelbe Nadeln. Das salpetersaure Salz wird in kleinen gelben Krystallnadeln erhalten.

Paranitroanilin.

β-Nitroanilin von Hofmann. α-Nitroanilin von Griess.

Diese Verbindung wurde zuerst im Jahre 1854 von Arppe[1]) dargestellt. Sie krystallisirt in langen gelben Nadeln oder in rhombischen sechsseitigen Tafeln, welche bei 145,9° schmelzen und unzersetzt sublimirt werden können. Bei der Destillation hinterlässt sie eine beträchtliche Menge kohliger Substanz. Die Base löst sich in 1250 Wasser von 12,5° und in 45 Th. kochenden Wassers und ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Paranitroanilin wurde von Arppe durch Einwirkung von Alkalien auf Pyrotartronitranil dargestellt. Hofmann[2]) zeigte dann, dass dasselbe Product durch Zersetzung anderer nitrirter Anilide, z. B. von Nitroacetanilid oder Nitrophenylsuccinamid dargestellt werden kann. Folgende Gleichungen mögen die Bildungsweisen des Paranitroanilins erläutern:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ (C_5H_6O_2) \end{matrix}\right\} N}_{\text{Pyrotartronitranil}} + 2\,H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Paranitroanilin}} + \underbrace{C_5H_6O_2(OH)_2}_{\text{Brenzweinsäure}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ (C_2H_3O_2) \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Paranitroacetanilid}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5(NO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Paranitroanilin}} + \underbrace{CH_3COO_2H}_{\text{Essigsäure}}$$

Die Base entsteht ebenfalls durch Reduction von Paradinitrobenzol[3]), ferner durch Behandlung von Nitroanisol, welches aus nicht flüchtigem Nitrophenol[4]) dargestellt ist, mit Ammoniak, und lässt sich ausserdem durch Einwirkung des letzteren auf das bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol[5]) gewinnen.

[1]) Arppe, Jahresber. 1855, 542. [2]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1860, 349. [3]) Zinke u. Rinne, Berl. chem. Ges. 7, 1372. [4]) Salkowsky, Ann. Chem. Pharm. 174, 277. [5]) Walker u. Zinke, Berl. Ber. V, 114.

Zur Darstellung destillirt man am besten Paranitroacetanilid mit Natron- oder Kalilauge und reinigt das übergehende Product durch Krystallisation.

Von Salpetersäure scheint das Paranitroanilin ohne Zersetzung gelöst zu werden; durch Einwirkung von salpetriger Säure wird es in Diazonitrobenzol übergeführt. Natriumamalgam wirkt ohne Bildung einer Hydrazoverbindung auf dasselbe ein; stärkere Reductionsmittel, z. B. Eisen und Essigsäure oder Jodwasserstoff führen dasselbe in Paraphenylendiamin über. Durch Kochen mit Alkalien wird es in Paranitrophenol umgewandelt [1]).

Salze des Paranitroanilins. Das Paranitroanilin ist ebenfalls eine schwache Basis; seine Salze können aus überschüssiger Säure krystallisirt erhalten werden. Wasser zersetzt dieselben leicht.

Salzsaures Paranitroanilin. Wird Paranitroanilin mit heisser Salzsäure behandelt, so entsteht eine gelbe, oder bei starkem Säureüberschuss eine farblose Lösung, aus welcher sich beim Erkalten ziemlich grosse vier- oder sechsseitige Tafeln des Salzes abscheiden. Dieselben werden in der Wärme unter Verlust von Salzsäure gelb; durch Wasser werden sie unter Abscheidung der Base zersetzt, ebenso durch Alkalien.

Das chlorwasserstoffsaure Paranitroanilin-Platinchlorid krystallisirt in sternförmig gruppirten feinen Nadeln.

Das salpetersaure Paranitroanilin bildet glänzende, lange, rechtwinkelig abgestutzte Prismen, welche durch Wasser zersetzt werden.

Das oxalsaure Salz bildet in Wasser schwer lösliche feine Nadeln oder Platten, das schwefelsaure durch Wasser leicht zersetzbare grosse glänzende Blätter.

Das weinsaure Salz krystallisirt in gelben Nadeln.

Metanitroanilin.

α-Nitroanilin von Hofmann. β-Nitroanilin von Griess.

Das Metanitroanilin wurde im Jahre 1846 von Hofmann und Muspratt [2]) entdeckt, und war das erste Beispiel einer Base, in welcher die Nitrogruppe NO_2 enthalten ist.

Das Metanitroanilin bildet zolllange gelbe Nadeln, welche bei

[1]) Wagner, Berl. chem. Ges. 7, 77. [2]) Ann. Chem. Pharm. 57, 208.

109,9° [1]) schmelzen, jedoch schon bei 100°, ohne vorher zu schmelzen, in prachtvollen Blättchen sublimiren. Es lässt sich ohne Zersetzung destilliren und siedet bei 285°. Der Dampf brennt mit leuchtender Flamme. Die Base ist in 600 Th. Wasser bei 18,5° löslich und leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Fichtenholz wird von derselben gelb gefärbt wie vom Anilin; die Reaction desselben mit Chlorkalk kann jedoch nicht durch Nitroanilin erzeugt werden.

Das Metanitroanilin entsteht durch Reduction des Metanitrobenzols in der Weise, dass nur die eine Gruppe, NO_2, des Dinitrobenzols in die Amidogruppe, NH_2, übergeführt wird, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases}}_{\text{Dinitrobenzol}} + 6H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitroanilin.}} + 2H_2O.$$

Zur Darstellung wird am besten das Dinitrobenzol in Alkohol gelöst, die Lösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt und darauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach 12stündigem Stehen wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, wobei sich reichliche Mengen von Schwefel abscheiden. Nachdem die Flüssigkeit so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt ist, bis sich beim Kochen kein Schwefel mehr abscheidet, wird der Alkohol abdestillirt und die zurückbleibende Flüssigkeit heiss filtrirt. Das Nitroanilin scheidet sich beim Erkalten in orangegelben Nadeln ab, welche noch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Statt den Schwefel durch Erhitzen abzuscheiden, kann man ihn auch durch Salzsäure niederschlagen und aus dem Filtrat das Nitroanilin mittelst Kali fällen.

Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure kann ebenfalls Nitroanilin erhalten werden.

Umwandlungen des Metanitroanilins. Durch Brom wird das Metanitroanilin unter Bildung von Bromwasserstoffsäure in ein braunes Harz umgewandelt, aus welchem durch Alkohol ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper ausgezogen werden kann, welcher wahrscheinlich Bibromnitroanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_2Br_2(NO_2)\\H_2\end{matrix}\right\}N$, ist.

Salpetersäure führt dasselbe unter heftiger Reaction in Pikrinsäure über. Chlorcyan verwandelt schmelzendes Metanitroanilin zum Theil in Dinitrodiphenylguanidin. In ätherischer Lösung entsteht, je nachdem die Substanzen in vollkommen trockenem oder in feuchtem Zustande angewandt werden, chlorwasserstoffsaures Dinitrodiphenylguanidin oder Nitrophenylharnstoff und salzsaures Metanitroanilin.

[1]) Körner, Gaz. chim. it. 4, 319.

I.

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H_2\end{matrix}\Big\}N\right) + CNCl = C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3HCl$$

Metanitroanilin — Chlorcyan — Chlorwasserstoffsaures Dinitrodiphenylguanidin.

II.

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H_2\end{matrix}\Big\}N\right) + CNCl + H_2O = \begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H_2\end{matrix}\Big\}NHCl$$

Metanitroanilin — Chlorcyan — Chlorwasserstoffsaures Metanitroanilin

$$+ CO\left\{\begin{matrix}NHC_6H_4(NO_2)\\NH_2\end{matrix}\right.$$

Nitrophenylharnstoff.

Salpetrige Säure bildet Metadiazonitrobenzol [1]), welches durch Kochen mit Wasser in Metanitrophenol umgewandelt wird. Von reducirenden Substanzen führt Natriumamalgam das Nitroanilin in Hydrazoanilin über, während durch fortgesetzte Behandlung mit stärker reducirenden Mitteln, z. B. alkoholischem Schwefelammonium, Jodwasserstoff, Zinn und Salzsäure, Eisenfeile und Essigsäure, auch die Nitrogruppe angegriffen und das Nitroanilin in Metaphenylendiamin oder Metadiamidobenzol übergeführt wird:

$$\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H_2\end{matrix}\Big\}N + 6H = \begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\Big\}N_2 + 2H_2O$$

Metanitroanilin — Metaphenylendiamin.

Salze des Metanitroanilins. Das Metanitroanilin besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Die Lösungen seiner meist krystallisirbaren Salze werden durch kohlensaure Alkalien und Anilin zersetzt und zerfallen theilweise schon beim Kochen.

Chlorwasserstoffsaures Metanitroanilin, $\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H_3\end{matrix}\Big\}NCl$, bildet perlmutterglänzende, längliche, rhombische Tafeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die salzsaure Lösung des Salzes ist beständig, während die wässerige unter Abscheidung der Base zersetzt wird.

Das chlorwasserstoffsaure Metanitroanilin-Platinchlorid,

$$\left(\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H_3\end{matrix}\Big\}NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

wird aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Nitroanilins als gelbes Krystallpulver gefällt, dasselbe ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, jedoch schwer löslich in Aether.

[1]) Fittig u. Bantlin, Berl. Ber. 7, 179.

Das salpetersaure Metanitroanilin ist krystallinisch und leicht löslich in Wasser, wenig in starker Salpetersäure.

Das schwefelsaure Metanitroanilin bildet glänzende rhombische Prismen.

Saures oxalsaures Metanitroanilin, $\left(\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ H_3 \end{matrix}\right\} NC_2O_4H$.
Das Salz wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Nitroanilin und Oxalsäure in gelben Krystallen abgeschieden.

Das weinsaure Metanitroanilin krystallisirt in gelben rechtwinkligen Tafeln.

Dinitroanilin, Dinitrophenylamin, Dinitroamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_5N_3O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Es existiren zwei Dinitroaniline, welche als α- und β-Dinitroanilin unterschieden werden sollen.

α-Dinitroanilin.

Das α-Dinitroanilin krystallisirt in grünlichgelben glänzenden Tafeln, welche im reflectirten Licht an den schmalen Seitenflächen einen grünlichen Schimmer zeigen. Der Körper schmilzt bei 175°, nicht, wie Gottlieb angiebt, bei 185°. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt er sich sublimiren, bei raschem zersetzt er sich unter Explosion. Er ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser.

Das α-Dinitroanilin kann auf dieselbe Weise aus den Dinitroverbindungen der Anilide dargestellt werden wie das Metanitroanilin und Orthonitroanilin aus den Monoderivaten derselben, nämlich durch Kochen mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien. Es wurde zuerst von Gottlieb [1]) aus dem Dinitrophenylcitraconimid, $\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2) \\ (C_5H_4O_2)' \end{matrix}\right\} N$, und darauf von Hofmann aus Dinitrophenylsuccinimid dargestellt. Rudnew [2]) erhielt dasselbe ebenfalls aus Dinitroacetanilid. Die letztere Reaction möge durch folgende Gleichung erläutert werden:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ (C_2H_3O)'H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Dinitroacetanilid}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Dinitroanilin}} + \underbrace{CH_3CO^2H}_{\text{Essigsäure.}}$$

Der Körper entsteht ausserdem durch Einwirkung von Ammoniak auf Dinitroanisol [3]), $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$, (aus Dinitroanissäure) bei 100° C.

1) Gottlieb, Ann. Chem. Pharm. **85**, 17. 2) Rudnew, Berl. Ber. **4**, 409.
3) Salkowsky, Ann. Chem. Pharm. **174**, 273.

und durch Behandlung von Chlordinitrobenzol [1]), $C_6H_3(NO_2)_2Cl$, mit demselben Reagens.

Das α-Dinitroanilin hat die basischen Eigenschaften der Muttersubstanz gänzlich verloren und verbindet sich nicht mehr mit Säuren.

Durch Einwirkung von Schwefelammonium entsteht aus demselben Nitrophenylendiamin, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + 3H_2S = \left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 + 2H_2O + 3S.$$

Durch Reduction mit Eisenfeile und Essigsäure dagegen liefert es Phenylendiamin und Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + 10H = \left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 + NH_3 + 2H_2O.$$

β-Dinitroanilin.

Die Base entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von β-Dinitroanisol [1]) mit wässerigem Ammoniak auf 130° und scheidet sich beim Erkalten in schönen goldglänzenden Krystallblättern aus, welche durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol vollkommen rein erhalten werden. Es entsteht ebenfalls durch Erhitzen von Dinitrojodbenzol [2]) (Schmelzpunkt 113,7°) mit alkoholischem Ammoniak auf 170 bis 180°. Die Krystalle schmelzen bei 138° und sind in kaltem und auch in heissem Alkohol schwer löslich. 1 Theil der Verbindung wird bei 21° von 192 Theilen Alkohol gelöst. Beim Erhitzen mit salpeterigsäurehaltigem Alkohol bildet das β-Dinitroanilin gewöhnliches Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 88°).

Trinitroanilin, Trinitrophenylamin, Trinitroamidobenzol, Pikramid.

Zusammensetzung: $C_6H_4N_4O_6 = \left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\H_2\end{matrix}\right\}$

Das Trinitroanilin wurde zuerst von Pisani [3]) dargestellt und von Clemm [4]) eingehender untersucht. Dasselbe krystallisirt in langen gerieften Nadeln, welche im durchfallenden Licht orangegelb erscheinen und im reflectirten Licht einen schön violetten Schein und Perlmutterglanz zeigen. Die Krystalle schmelzen bei 179 bis 180°. Dieselben sind nur wenig löslich in Aether, bedeutend mehr in siedendem Alkohol und Chloroform.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ammoniak oder

[1]) Salkowsky und G. Rehs, Berl. chem. Ges. 7, 371. [2]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 324. [3]) Pisani, Jahresber. d. Chem. 1854, 465. [4]) Clemm, Berl. chem. Ges. 3, 126.

kohlensaurem Ammoniak auf Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid), oder durch Erhitzen von Pikrinsäuremethyläther [1]) mit wässerigem Ammoniak. Zur Darstellung sättigt man eine concentrirte alkoholische Lösung von reinem Trinitrochlorbenzol mit Ammoniak, und erhält die Substanz auf diese Weise sofort in reinem Zustand:

$$\underbrace{C_6H_2Cl(NO_2)_3}_{\text{Trinitrochlorbenzol}} + 2\,NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\ H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Trinitroanilin}} + NH_4Cl.$$

Oder man zerreibt das Product, welches durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Pikrinsäure entsteht, ein Gemenge von Phosphoroxychlorid mit Pikrylchlorid, mit trocknem kohlensaurem Ammoniak, kocht die Masse mit Wasser aus und krystallisirt das ungelöst gebliebene aus Eisessig um.

Die Verbindung zeigt keine basischen Eigenschaften und bildet keine Salze. Beim Erwärmen mit Wasser, oder besser mit Alkalien entsteht aus dem Trinitroanilin Pikrinsäure, resp. pikrinsaures Salz und Ammoniak:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\ H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Trinitroanilin}} + KOH = \underbrace{C_6H_2(NO_2)_3OK}_{\text{Pikrinsäure.}} + NH_3$$

Es verhält sich also analog den Säureamiden, welche beim Kochen mit Alkalien ebenfalls unter Rückbildung der Säure Ammoniak entwickeln.

Chlornitrosubstitutionsproducte des Anilins.

Chlornitroanilin, Chlornitrophenylamin, Chlornitroamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_5ClN_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_3(Cl)(NO_2)\\ H_2\end{matrix}\right\}N.$

Dasselbe existirt in zwei Modificationen.

α-Chlornitroanilin.

Dasselbe entsteht durch Erhitzen von Nitrometadichlorbenzol [2]) (Schmelzpunkt 103°) mit alkoholischem Ammoniak auf 160°.

$$\underbrace{C_6H_3Cl_2NO_2}_{\text{Nitrodichlorbenzol}} + 2\,NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3ClNO_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrochloranilin.}} + NH_4Cl$$

[1]) Salkowsky, Ann. Chem. Pharm. **174**, 257. [2]) Körner, Gaz. ch. it. 4. 375.

Es krystallisirt aus Alkohol in langen flachen, mehrere Millimeter breiten Tafeln, welche bei 123,2⁰ schmelzen und beginnt bereits bei 112⁰ in Blättchen zu sublimiren. Die Lösungen der Base in Salzsäure und Salpetersäure werden schon durch Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt.

Durch Erhitzen mit Salpetrigsäureäthyläther wird die Verbindung in Paranitrochlorbenzol (Schmelzpunkt 83,3⁰) übergeführt.

β-Chlornitroanilin.

Dasselbe wird analog der vorigen Verbindung durch Erhitzen von Nitroparadichlorbenzol [1]) (Schmelzpunkt 54,5⁰) mit alkoholischem Ammoniak auf 160⁰ erhalten und krystallisirt in intensiv orangegelben, breiten Nadeln, welche bei 116,4⁰ schmelzen. Dieselben besitzen einen charakteristischen Geruch und sind bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig.

Die Verbindung [2]) entsteht ausser auf dem angeführten Wege durch Zersetzung des Nitrochloracetanilids mit kohlensaurem Natron.

Das Chlornitroanilin liefert beim Erhitzen mit salpetrigsaurem Aethyläther Metachlornitrobenzol (Schmelzpunkt 148⁰).

Dichlornitroanilin, Dichlornitrophenylamin, Dichlornitroamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_4Cl_2N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_2Cl_2(NO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Dasselbe [3]) krystallisirt aus Alkohol in büscheligen Nadeln von orangegelber Farbe, welche bei 100⁰ schmelzen. Es entsteht durch Erhitzen von Dichlornitroacetanilid (Schmelzpunkt 188⁰) mit Salzsäure auf 150 bis 180⁰.

Mit Salpetrigsäureäthyläther geht die Verbindung in Dichlornitrobenzol (Schmelzpunkt 47,5⁰) über.

Chlordinitroanilin, Chlordinitrophenylamin, Chlordinitroamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_4Cl_2N_3O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_2Cl(NO_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Das Chlordinitroanilin [4]) bildet glänzende Krystalle, welche bei 144,7⁰ schmelzen, und bei dieser Temperatur in kleinen irisirenden Blättchen sublimiren.

[1]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 373. [2]) Beilstein und Kurbatow, Berl. chem. Ges. 7, 1761. [3]) Witt, Berl. Ber. 7, 1604. [4]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 396 u. 397.

Der Körper wird durch Behandlung des β-Dinitroanilin mit Chlor dargestellt und entsteht ausserdem durch Einwirkung von Ammoniak auf Dinitrodichlorbenzol (Schmelzpunkt 104,9^0), oder auf Dinitrochloranisol (Schmelzpunkt 65,4^0) nach folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{C_6H_2Cl_2(NO)_2}_{\text{Dinitrodichlorbenzol.}} + 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_2Cl(NO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + NH_4Cl$$

$$\underbrace{C_6H_2Cl(NO_2)_2OCH_3}_{\text{Dinitrochloranisol.}} + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_2Cl(NO_2)\\H_2\end{matrix}\right\}N + CH_3OH$$

Bromnitrosubstitutionsproducte des Anilins.

Bromnitroanilin, Bromnitrophenylamin, Bromnitroamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_5BrN_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_3Br(NO_2)\\H_2\end{matrix}\right\}N.$

Man kennt drei Bromnitroaniline, welche von einander abweichende Eigenschaften besitzen.

α-Bromnitroanilin.

Dasselbe wird durch Einwirkung von Natronlauge auf Nitrobromacetanilid [1]) oder von Ammoniak auf Nitroparadibrombenzol (Schmelzpunkt 84,1^0) [2]) dargestellt, und entsteht ebenfalls beim Behandeln des bei 63^0 schmelzenden Bromanilins mit rauchender Salpetersäure.

Der Körper krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche bei 111,4^0 schmelzen und unzersetzt sublimirbar sind. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig. In Alkohol und Aether ist die Substanz leicht, in kaltem Wasser wenig löslich, während sie von heissem Wasser zu einer goldgelben Flüssigkeit gelöst wird.

Zur Darstellung wird das Nitrodibrombenzol mit alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 200 bis 210^0 erhitzt. Der schwarze Röhreninhalt wird in rauchende Chlorwasserstoffsäure getragen und das ungelöst bleibende Harz wiederholt mit rauchender Salzsäure ausgekocht. Werden die vereinigten rothbraunen Lösungen in Wasser gegossen, so krystallisirt das Bromnitroanilin in Form feiner verfilzter orangefarbener Nadeln aus, welche in Aether gelöst werden. Nach dem Verdunsten des Aethers wird die erhaltene Krystallmasse zur

[1]) Remmers, Berl. chem. Ges. 7, 347. [2]) Hübner und Retschy, Berl. chem. Ges. 6, 796. Wurster u. Nölting, Berl. chem. Ges. 7, 906. Meyer und Wurster, Berl. chem. Ges. 5, 632.

vollständigen Reinigung nochmals in rauchender Salzsäure gelöst und durch kaltes Wasser ausgefällt.

Das β-Bromnitroanilin verbindet sich nicht mit Säuren, ist jedoch in denselben löslich und wird durch Wasser vollständig wieder abgeschieden. Die kochende wässrige Lösung färbt Seide und Wolle schön gelb. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wird es in Orthophenylendiamin übergeführt.

β-Bromnitroanilin.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrodibrombenzol [1]) (Schmelzpunkt 58,6°), welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Orthodibrombenzol (Schmelzpunkt 56,6°) erhalten wird. Sie bildet schöne orangefarbene Nadeln, welche bei 104,5° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren.

γ-Bromnitroanilin.

Der Körper [2]) entsteht auf dieselbe Weise, wie die vorige Verbindung, durch Einwirkung von Ammoniak auf das bei 61,6° schmelzende Dibromnitrobenzol, welches durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf flüssiges Dibrombenzol erhalten wird. Das γ-Bromnitroanilin bildet lange röthlich gefärbte Nadeln, welche bei 151,4° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Aether, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Die Substanz verbindet sich ebensowenig, wie die beiden vorigen, mit Säuren, ist jedoch in denselben löslich. Durch Verlust der Amidogruppe entsteht aus derselben bei 125° schmelzendes Bromnitrobenzol. Durch Zinn und Salzsäure wird sie ebenfalls in Orthophenylendiamin übergeführt.

Dibromnitroanilin, Dibromnitrophenylamin, Dibromnitroamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_4Br_2O_2N_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_2Br_2(NO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Das Dibromnitroanilin ist in zwei isomeren Modificationen dargestellt.

α-Dibromnitroanilin.

Dasselbe [3]) bildet orangerothe, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche bei 127,3° schmelzen. Die Verbindung

[1]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 370. [2]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 362.
[3]) Remmers, Berl. Ber. 7, 348. Körner, Gaz. ch. it. 4, 348.

entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Dibromorthonitroanisol, auf Dibromnitroacetanilid (Schmelzpunkt 209⁰) und auf Nitrotribrombenzol (Schmelzpunkt 119,5⁰), sie ist ausserdem durch Behandlung von Orthonitroanilin und α-Nitrobromanilin mit Brom dargestellt worden.

β-Dibromnitroanilin.

Dasselbe [1]) krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen breiten Nadeln, welche bei 202⁰ schmelzen und fast unlöslich in Wasser sind.

Das β-Dibromnitroanilin entsteht durch Erhitzen von Nitrotribrombenzol (Schmelzpunkt 111,9⁰) mit alkoholischem Ammoniak auf 150⁰, und durch Behandlung von Nitrodibromanisol (Schmelzpunkt 141⁰) mit demselben Reagens. Ausserdem bildet es sich durch Einwirkung von Brom auf Paranitroanilin und auf β-Nitrobromanilin.

Mit concentrirter Kalilauge bildet das β-Dibromnitroanilin ein zinnoberrothes Kaliumsalz, welches in überschüssiger Kalilauge unlöslich ist, und welchem vielleicht die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2Br_2(NO_2) \\ K_2 \end{matrix}\right\} N$$

zukommt.

Mit salpetrigsaurem Aethyläther entsteht Nitrodibrombenzol (Schmelzpunkt 104,5⁰).

Tribromnitroanilin, Tribromnitrophenylamin, Tribromnitroamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_3Br_3N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6HBr_3(NO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Man kennt mit Sicherheit drei verschiedene Tribromnitroaniline.

α-Tribromnitroanilin.

Dasselbe [2]) bildet breite, glänzende gelbe Nadeln, welche bei 214⁰ bis 215⁰ schmelzen und ohne Zersetzung sublimirbar sind. Es ist schwer löslich in Alkohol.

Zur Darstellung wird Nitrotribromacetanilid, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromacetanilid erhalten wird, mit alkoholischem Ammoniak mehrere Tage auf 180 bis 220⁰ erhitzt.

[1]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 347. C. Wurster und E. Nölting, Berl. Ber. 7, 1564.

[2]) Remmers, Berl. Ber. 7, 351.

β-Tribromnitroanilin.

Dasselbe [1]) krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen citronengelben Nadeln, welche bei 161,4⁰ schmelzen und sich in geringer Menge mit kochendem Alkohol verflüchtigen.

Die Verbindung entsteht aus γ-Dibromnitroanilin (Schmelzpunkt 151,4⁰), wenn durch die salzsaure Lösung desselben ein mit Bromdampf beladener Luftstrom geleitet wird. Mit salpetrigsaurem Aethyläther entsteht Nitrotribrombenzol (Schmelzpunkt 111,9⁰).

γ-Tribromnitroanilin.

Dieser Körper [2]) entsteht auf dieselbe Weise wie die β-Verbindung aus Metanitroanilin und bildet durchsichtige, glänzende Nadeln, welche bei 102,5⁰ schmelzen. Mit salpetrigsaurem Aethyläther entsteht Tribromnitrobenzol (Schmelzpunkt 125,1⁰).

Bromdinitroanilin, Bromdinitrophenylamin, Bromdinitroamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_5BrN_3O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_3Br(NO_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in kleinen schwach gelben Nadeln, welche bei 144⁰ schmelzen.

Zur Darstellung wird fein gepulvertes Dinitroanilin [3]) in Wasser suspendirt und mit Brom behandelt, das entstandene Product mit Wasser gewaschen, mit wenig Alkohol ausgezogen und aus Eisessig umkrystallisirt.

Mit Kalilauge entsteht aus dem Bromdinitroanilin Bromdinitrophenol; salpetrigsaurer Aethyläther wirkt nicht auf dasselbe ein.

Nitrojodsubstitutionsproducte des Anilins.

Nitrojodanilin, Nitrojodphenylamin, Nitrojodamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_5JN_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_3J(NO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Es ist nur dieses eine Nitrojodanilin [4]) bekannt. Dasselbe bildet prachtvolle azurblaue, bei durchfallendem Licht gelbe Krystalle, welche

[1]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 364. [2]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 347. [3]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 393. [4]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 386.

bei 220⁰ noch nicht schmelzen, und nur unter Druck in Alkohol löslich sind.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Nitrodijodbenzol (Schmelzpunkt 168,4⁰) mit alkohoholischem Ammoniak auf 170⁰ erhitzt:

$$\underbrace{C_6H_3J_2NO_2}_{\text{Nitrodijodbenzol}} + 2NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3J(NO_2)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrojodanilin.}} + NH_4J$$

Von salpetrigsaurem Aethyläther wird die Verbindung nicht zersetzt.

Sauerstoffhaltige Derivate des Anilins.

Aus dem Anilin selbst sind bis jetzt keine sauerstoffhaltigen Abkömmlinge dargestellt worden; es lassen sich jedoch die Amidoverbindungen des Phenols als solche Oxyaniline betrachten.

Dieselben entstehen durch Einwirkung von reducirenden Mitteln auf Nitrophenol und durch trockne Destillation der Amidooxybenzoesäuren, wenigstens ist aus der Amidosalicylsäure ein solcher Körper dargestellt worden. Die Bildungsweise derselben entspricht also genau der Entstehung des Anilins aus Nitrobenzol und aus Anthranilsäure:

$$\underbrace{C_6H_4(NO_2).OH}_{\text{Nitrophenol}} + 6H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(OH)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Amidophenol Oxyanilin.}} + 2H_2O$$

$$\underbrace{C_6H_3(OH)(NH_2).COOH}_{\text{Amidosalicylsäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(OH)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Amidophenol}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Die Amidophenole besitzen stark basische Eigenschaften und ist der Charakter des Phenols in denselben fast vollständig verloren gegangen. Sie verbinden sich mit einem Molecül Säure zu wohl charakterisirten Salzen, während der Hydroxylwasserstoff des Phenols nicht mehr durch Metalle ersetzt werden kann.

Treten jedoch negative Elemente oder Radicale, z. B. Chlor oder die Nitrogruppe in die Amidophenole ein, so wird ihre basische Natur entweder abgeschwächt oder geht ganz verloren, und der Charakter des Phenols tritt wieder hervor. Das Dinitroamidophenol oder die Pikraminsäure ist eine starke Säure, welche mit Basen Salze bildet. Auch das Nitroamidophenol und Nitrochloramidophenol besitzen nur schwach basische Eigenschaften, gehen jedoch mit Basen salzartige Verbindungen ein.

Solche Substitutionsproducte sind bis jetzt nicht aus dem Amidophenol selbst dargestellt, sondern sie entstehen ähnlich den entsprechenden Derivaten des Anilins durch geeignete Reductionsmittel aus Phenol-

abkömmlingen, welche entweder mehrere Nitrogruppen, oder ausser einer Nitrogruppe noch andere Elemente, z. B. Chlor enthalten:

$$\underbrace{C_6H_3Cl(NO_2)OH}_{\text{Chlornitrophenol}} + 6\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3Cl(OH)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Chloramidophenol.}}$$

$$\underbrace{C_6H_3(NO_2)_2OH}_{\text{Dinitrophenol}} + 6\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)(OH)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Amidonitrophenol.}}$$

Der Hydroxylwasserstoff in den Amidophenolen kann, wie im Phenol selbst, durch Alkoholradicale ersetzt werden, indem Amidoderivate der Phenoläther entstehen. Auch diese Körper sind bis jetzt nicht aus dem Amidophenol selbst dargestellt worden, sondern sie entstehen ganz analog dem Amidophenol durch Reduction der Nitroderivate der Phenoläther und durch trockne Destillation der den Amidooxybenzoesäuren entsprechenden Aethersäuren, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_4(NO_2)\,.\,OCH_3}_{\substack{\text{Nitroanisol}\\\text{Nitrophenolmethyläther}}} + 6\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(OCH_3)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\substack{\text{Amidoanisol.}\\\text{Amidophenolmethyläther}}} + 2\,H_2O$$

$$\underbrace{C_6H_3(NH_2)OCH_3\,.\,COOH}_{\substack{\text{Amidoanissäure}\\\text{Amidomethylparaoxybenzoësäure}}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(OCH_3)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Amidoanisol.}} + CO_2$$

Diese Amidoverbindungen sind ebenfalls starke einsäurige Basen, welche auch ihre basischen Eigenschaften dann nicht ganz verlieren, wenn ein oder zwei Nitrogruppen in dieselben eintreten.

Es sind bis jetzt zwei isomere Amidophenole und die ihnen entsprechenden Verbindungen der Phenoläther dargestellt worden.

Amidophenol, Oxyanilin.

Zusammensetzung: $C_6H_7NO = \left.\begin{matrix}C_6H_4(OH)\\H_2\end{matrix}\right\}N = C_6H_4(NH_2)\,.\,OH.$

Orthoamidophenol.

Diese Verbindung wurde zuerst von Hofmann [1]) durch Reduction des flüchtigen, bei 45° schmelzenden Nitrophenols mit Schwefelwasserstoff dargestellt und von Schmitt und Cook [2]) genauer untersucht. Zur

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm 103, 351. [2]) Kekulé's Lehrbuch III, 61. Berl. chem. Ges. 1, 67.

Darstellung wird das Nitrophenol am besten mit Zinn und Salzsäure behandelt, die überschüssige Salzsäure durch Eindampfen entfernt und das Zinn nach dem Verdünnen der Lösung mit viel Wasser durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Durch Eindampfen der so erhaltenen Lösung im Schwefelwasserstoffstrom werden farblose Nadeln von salzsaurem Orthoamidophenol erhalten, welche in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Kali zersetzt werden.

Das Amidophenol bildet völlig weisse, perlmutterglänzende, rhombische Schuppen, welche bei 170° schmelzen und bereits bei niederer Temperatur sublimiren. Es löst sich bei 0° in 59 Th. Wasser, in 23 Th. Alkohol, und leicht in Aether.

Das salzsaure Orthoamidophenol bildet lange Nadeln und löst sich bei 0° in 1,25 Th. Wasser und 2,36 Th. Alkohol.

Das schwefelsaure Amidophenol, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4(OH)\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2O_2SO_2$, krystallisirt in rhombischen Prismen. — Das essigsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4(OH)\\H_3\end{matrix}\right\}NC_2H_3O_2,$$

schmilzt bei 150° und löst sich bei 0° in 63 Th. Wasser und 40 Th. Alkohol.

Paramidophenol.

Dasselbe wird durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das bei 114° schmelzende Paranitrophenol [1]) dargestellt. Aus der Salzsäureverbindung durch kohlensaures Kali abgeschieden, bildet es ein bräunlichrothes krystallinisches Pulver, welches bei 0° in 90 Th. Wasser und 22 Th. absolutem Alkohol löslich ist, und sich aus beiden Lösungen nur theilweise krystallinisch wieder absetzt. Es schmilzt bei 170° und sublimirt unter partieller Zersetzung. Die sublimirte Verbindung ist farblos, und färbt sich mit salpetersaurem Silberoxyd, Schwefelsäure etc. roth.

Das salzsaure Paramidophenol krystallisirt in Tafeln und löst sich bei 0° in 1,4 Th. Wasser und 10 Th. Alkohol.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in Nadeln. Das essigsaure Salz schmilzt bei 183° und löst sich bei 0° in 9 Th. Wasser und 12 Th. Alkohol.

Durch Destillation von Amidosalicylsäure wurde von Schmitt [2]) ein Amidophenol dargestellt, von welchem nicht feststeht, ob es mit einem der beiden hier beschriebenen Amidophenole identisch ist.

[1]) Fritsche, Ann. Chem. Pharm. 110, 166. [2]) Schmitt, Zeitschr. der Chem. 1864, 280.

Amidochlorphenol: $\left.\begin{matrix} C_6H_3Cl(OH) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Das salzsaure Salz [1]) der Base wird aus dem bei 111° schmelzenden β-Chlornitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung erhalten. Es bildet gelbliche, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Amidonitrophenol: $\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)OH \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Ein mit dem von Laurent und Gerhardt entdeckten Amidonitrophenol (siehe dieses Lehrb. Bd. I, S. 430) isomeres Amidonitrophenol [2]) wird durch Zersetzung von Nitrodiacetometaphenylendiamin mit Kali erhalten:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2) \\ (C_2H_3O)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Nitrodiacetometa-phenylendiamin}} + \underbrace{3\,KOH}_{\text{Kalihydrat}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)(OK) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Amidonitrophenol-kalium.}} + NH_3 + 2\,C_2H_3O_2K$$

Zur Darstellung wird das Nitrodiacetometaphenylendiamin mit Aetzkali 10 bis 15 Stunden gekocht, die Lösung mit Salzsäure versetzt und der entstehende schmutzig gelbgrüne Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Der Körper bildet gelbrothe Blätter, welche leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und Eisessig sind. Er schmilzt bei 133 bis 134°. Mit Basen geht er salzartige Verbindungen ein, zeigt also das Verhalten der Phenole.

Amidonitrochlorphenol: $\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl(NO_2)(OH) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Das salzsaure Amidonitrochlorphenol [3]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl(NO_2)(OH) \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, wird durch Reduction des bei 111° schmelzenden Dinitrochlorphenols mit Schwefelammonium, Eindampfen des entstehenden Products und Behandeln mit heisser verdünnter Salzsäure erhalten. Es krystallisirt in gelblichen kurzen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Schwefelsaures Amidochlornitrophenol,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl(NO_2)(OH) \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2,$$

krystallisirt aus der übersättigten wässerigen Lösung in glänzenden gelb-

[1]) Faust, Zeitschr. d. Chem. N. F. 7, 338. [2]) Barbaglin, Berl. chem. Ges. 7, 1257. [3]) Faust, Zeitschr. d. Chem., n. F., 7, 338.

lichen Blättern, die in Wasser leicht löslich sind. Durch Kochen der schwefelsauren Verbindung mit kohlensaurem Baryt entsteht das Bariumsalz des Amidochlornitrophenols, $[C_6H_2Cl(NO_2)NH_2O]_2Ba + 4H_2O$, in schwarzen feinen Nadeln, die in Wasser mit brauner Farbe löslich sind. Das Amidochlornitrophenol zeigt also das Verhalten einer Base und Säure.

Mit der eben beschriebenen Verbindung ist nach Angaben von Faust [1]) und Armstrong [2]) das von Griess [3]) dargestellte Amidonitrochlorphenol identisch.

Zwei Nitroverbindungen des Amidophenols, das Amidonitrophenol von Laurent und Gerhardt und das Dinitroamidophenol oder die Pikraminsäure sind bereits Bd. I, S. 430 bis 433 beschrieben worden.

Amidoanisol, Anisidin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_7H_9ON = \left.\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Orthoamidoanisol, Orthoanisidin.

Diese Base [4]) wurde von Brunck durch Reduction des dem flüchtigen Nitrophenol entsprechenden Nitroanisols dargestellt. Zur Reduction wird am besten Zinn und Salzsäure verwandt und ganz so verfahren, wie beim Amidophenol angegeben wurde. Das salzsaure Salz wird durch Destillation mit Kalilauge zersetzt.

Das Orthoamidoanisol ist eine farblose, bei 216° siedende Flüssigkeit, welche unter 0° nicht fest wird und bei 26° eine Dichte von 1,108 besitzt.

Das salzsaure Orthoanisidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3) \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt in grossen, farblosen, rhombischen Tafeln, welche leicht löslich in Wasser sind.

Paramidoanisol, Paranisidin.

Dasselbe wird durch Reduction des Nitroanisols [5]), welches dem bei 114° schmelzenden Nitrophenol entspricht, in derselben Weise wie die vorige Verbindung dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol und Aether in farblosen, rhombischen Tafeln, welche sich an der Luft bräunen. Dieselben schmelzen bei 51 bis 52° und sieden ohne Zersetzung bei 245 bis 246°.

[1]) Faust, Ann. Chem. Pharm. **173**, 318. [2]) Armstrong, Zeitschr. d. Chem., n. F., **7**, 679. [3]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **109**, 286. [4]) Brunck, Zeitschr. d. Chem., n. F. 1867, 202. [5]) Salkowsky, Berl. chem. Ges. **7**, 1008. Cahours, Ann. Chem. Pharm. **74**, 300.

Das salzsaure Paranisidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4(OCH_3)\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt in farblosen Blättchen, welche sehr leicht löslich in Wasser sind.

Mit dem Paranisidin ist jedenfalls die Verbindung identisch, welche Cahours bereits im Jahre 1849 durch Reduction des Nitroanisols erhalten hatte.

Von Cahours [1]) ist ausserdem ein Amidoanisol, dessen Identität mit einem der vorher beschriebenen nicht nachgewiesen ist, durch Destillation der Amidosalicylsäure mit Baryt dargestellt worden.

Amidonitroanisol, Nitroanisidin: $\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)(OCH_3)\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Das Amidonitroanisol [2]) wird durch Reduction des bei 85 bis 86° schmelzenden Dinitroanisols mittelst Schwefelammonium dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet nach Cahours granatrothe glänzende Nadeln, nach Körner orangegelbe Nadeln, welche unlöslich in kaltem Wasser, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether sind.

Es schmilzt bei gelinder Wärme und sublimirt in gelben Nadeln. Durch Brom und Salpetersäure entstehen zähe Producte, welche keine basischen Eigenschaften mehr besitzen.

Das Amidonitroanisol verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen.

Salzsaures Amidonitroanisol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)(OCH_3)\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt in bräunlichen Nadeln, welche wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser sind. Platinchlorid scheidet aus dieser Lösung ein Platindoppelsalz in bräunlich-orangefarbenen Nadeln ab. Das bromwasserstoffsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz sind ebenfalls krystallinisch.

Amidodinitroanisol: $\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Diese Verbindung [3]) bildet sich aus Trinitroanisol oder Pikrinmethyläther mit Schwefelammonium. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol oder Aether in violetten Nadeln. Das Amidodinitroanisol ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, in kaltem Alkohol und siedendem Aether, ziemlich leicht löslich jedoch in heissem Alkohol.

Es verbindet sich mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure zu leicht löslichen krystallisirbaren Salzen, welche jedoch schon durch Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt werden.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 109, 10. [2]) Cahours, Jahresber. d. Chem. 1849, 404. Körner, Kekulé's Lehrbuch III, 80. [3]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 74, 306.

Amidophenetol, Amidophenoläthyläther:

$$\left.\begin{array}{r}C_6H_4(OC_2H_5)\\H_2\end{array}\right\}N.$$

Eine Base, welche als Amidophenoläthyläther angesehen werden kann, ist von Schmitt und Nasse[1]) durch vorsichtiges Erhitzen des Tyrosins dargestellt worden. Sie wird beim Erhitzen von geringen Mengen Tyrosin (6 Gr), in einem Reagenzröhrchen als gelbes Sublimat erhalten. Das aus diesem Sublimat dargestellte salzsaure Salz krystallisirt in schönen langen Nadeln, welche leicht in kaltem Wasser und Alkohol löslich sind. Mit Platinchlorid giebt das Salz ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz. Die Schwefelsäureverbindung krystallisirt in prachtvollen, langen, weissen Nadeln. Das salpetersaure und essigsaure Salz sind ebenfalls schön krystallisirende Verbindungen.

Schwefelhaltige Derivate des Anilins.

Thioanilin.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}N_2S = S\left\{\begin{array}{l}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{array}\right.$

Das Thioanilin wurde von Merz und Weith[2]) entdeckt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser, unter vorhergehender milchiger Trübung, in weissen atlasglänzenden dünnen, aber zolllangen Nadeln. Dieselben sind geruchlos und besitzen einen etwas brennenden Geschmack. Sie schmelzen bei 105⁰; mit Wasser schmelzen sie schon unter 100⁰ zu einem flüssigen Oel. Die Base ist kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, und leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Das Thioanilin entsteht durch Einwirkung von Schwefel auf Anilin unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelwasserstoff, und ist seine Entstehung nach folgender Gleichung leicht verständlich:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\H_2\end{array}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + 2\,S = \underbrace{S\left\{\begin{array}{l}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{array}\right.}_{\text{Thioanilin.}} + H_2S$$

Derselbe Körper bildet sich bei der Behandlung des Dinitrophenylsulfids[3]), $S\left\{\begin{array}{l}C_6H_4NO_2\\C_6H_4NO_2\end{array}\right.$, mit reducirenden Mitteln:

$$\underbrace{S\left\{\begin{array}{l}C_6H_4NO_2\\C_6H_4NO_2\end{array}\right.}_{\text{Dinitrophenylsulfid}} + 12\,H = \underbrace{S\left\{\begin{array}{l}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{array}\right.}_{\text{Thioanilin.}} + 4\,H_2O$$

[1]) Ann. Chem Pharm. **133**, 214. [2]) Berl. chem. Ges. 1871, 384. [3]) Kraft, Berl. chem. Ges. **7**, 384.

Im Thioanilin werden also zwei Molecule Anilin, welche je ein Wasserstoffatom des Phenyls verloren haben, durch den zweiwerthigen Schwefel zusammengehalten. Die Base zeigt daher das Verhalten eines Diamins und verbindet sich mit zwei Aequivalent Säure.

Nach der zweiten Bildungsweise lässt sie sich auch als ein Diamidophenylsulfid auffassen.

Zur Darstellung werden 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Schwefel am Rückflusskühler erhitzt, bis die im Anfang sehr lebhaft eintretende Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, was jedoch erst nach mehrtägigem Kochen eintritt. Die dicke ölige Masse wird darauf zur Entfernung des unzersetzten Anilins mit Wasserdämpfen destillirt und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft und so lange auf demselben ausgetrocknet, bis der anfangs glasartige Rückstand zu einem amorphen Pulver zerfällt. Dasselbe wird durch Lösen in viel Wasser von einem Harz getrennt, die Lösung durch fractionirtes Fällen mit Alkali zunächst von dem noch gelösten Harz befreit und endlich die Base als helles, bald erstarrendes Oel ausgefällt. Die Base wird in das chlorwasserstoffsaure Salz umgewandelt, und dieses durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt.

Es muss noch bemerkt werden, dass die Reaction von Schwefel auf Anilin durch Zusatz von Bleioxyd wesentlich beschleunigt wird; es empfiehlt sich daher, in die auf 150^0 bis 160^0 erhitzte Mischung von Schwefel und Anilin Bleiglätte in kleinen Portionen einzutragen. Die bei dieser Reaction entweichenden Wasserdämpfe machen es wahrscheinlich, dass die Umsetzung nach der folgenden Gleichung stattfindet:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + S_2 + PbO = \underbrace{S\left\{\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Thioanilin.}} + PbS + H_2O$$

Wird Thioanilin bis zur Destillation erhitzt, so zerfällt es unter Bildung von Anilin, Schwefelwasserstoff und Kohle.

In concentrirter Schwefelsäure ist es, ohne zu verkohlen, löslich. Die heisse Lösung ist anfangs farblos, wird dann blau und schliesslich violett. Wird dieselbe in Wasser gegossen, so entsteht eine prachtvoll rothe Färbung, eine Reaction, welche erlaubt, das Thioanilin mit grosser Leichtigkeit nachzuweisen. Wasserstoff im status nascens ist ohne Einwirkung auf die Base. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure entsteht Pikrinsäure und Schwefelsäure.

Die Salze des Thioanilins krystallisiren grösstentheils sehr gut.

Chlorwasserstoffsaures Thioanilin:

$$S\left\{\begin{matrix}C_6H_4NH_3\\C_6H_4NH_3\end{matrix}\right. Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Das Salz wird aus stark salzsaurer Lösung in farblosen langen Prismen

erhalten, welche einen lebhaften Glanz besitzen, und meist zu kugligen Aggregaten vereinigt sind. Es verwittert theilweise an der Luft, ist leicht löslich in Wasser und kaum löslich in Alkohol, Aether, sowie in concentrirter Salzsäure.

Das salzsaure Thioanilin-Platinchlorid,

$$S \left\{ \begin{matrix} C_6H_4NH_3 \\ C_6H_4NH_3 \end{matrix} \right. Cl_2PtCl_4,$$

wird als gelber, blätterig-krystallinischer Niederschlag erhalten.

Schwefelsaures Thioanilin, $S \left\{ \begin{matrix} C_6H_4NH_3 \\ C_6H_4NH_3 \end{matrix} \right. O_2SO_2 + H_2O$, krystallisirt aus Schwefelsäure haltigem Wasser in farblosen Nadeln oder kurzen Prismen. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und in verdünnter Schwefelsäure.

Oxalsaures Thioanilin, $S \left\{ \begin{matrix} C_6H_4NH_3 \\ C_6H_4NH_3 \end{matrix} \right. O_2C_2O_2$, bildet feine farblose, auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Amidophenylmerkaptan[1]: $\left. \begin{matrix} C_6H_4SH \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$.

Die freie Base scheidet sich bei der Zersetzung des salzsauren Salzes durch Alkalien als ein hochsiedendes, nach Champignons riechendes Oel ab; sie ist jedoch noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Nitrobenzolsulfochlorid nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(NO_2)SO_2Cl + 12H = \left. \begin{matrix} C_6H_4SH \\ H_2 \end{matrix} \right\} N + 4H_2O + HCl.$$

Zur Darstellung wird das Chlorid mit Zinn und Salzsäure behandelt, und aus dem Zinndoppelsalz auf gewöhnlichem Wege das salzsaure Salz dargestellt. Letzteres ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol, und bildet zarte perlmutterglänzende Krystalle, welche bei 232° schmelzen.

Anilinderivate, welche durch Substitution des Wasserstoffs in der Amidogruppe entstehen.

Es wurde bereits kurz angeführt, dass der Wasserstoff der Amidogruppe des Anilins durch ein- und mehrwerthige Radicale ersetzt werden kann, im letzteren Falle in der Weise, dass durch das mehrwerthige Radical mehrere Anilinreste zu einem Molecül zusammengehalten werden.

[1]) Glutz u. Schranck, J. pr. Chem. II, 223. Biedermann, Berl. chem. Ges. 8, 1674.

Es sind Kohlenwasserstoffradicale, Säureradicale und Cyan an Stelle des Ammoniakwasserstoffs in das Anilin eingeführt worden. Von diesen Verbindungen sollen hier nur die Abkömmlinge mit Kohlenwasserstoffradicalen und mit Cyan abgehandelt werden, während die Derivate mit unorganischen und organischen Säureradicalen unter den Amiden ihren Platz finden.

Zu den Anilinderivaten, welche durch Substitution des Ammoniakwasserstoffs entstehen, gehört auch das Phenylhydrazin, ein Anilin, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical $(NH_2)'$ ersetzt ist. Das Phenylhydrazin wird durch Umwandlung des Diazobenzols gebildet und soll daher im Anschluss an dieses beschrieben werden.

Anilinderivate mit einwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen. Secundäre und tertiäre Amine.

Das Anilin verbindet sich, analog den früher beschriebenen Aminen der Sumpfgasreihe mit einem oder zwei Moleculen der Brom- oder Jodverbindung eines einatomigen Alkoholradicals zu dem brom- oder jodwasserstoffsauren Salz einer secundären oder tertiären Base. Letztere besitzt die Fähigkeit, noch ein Molecül der Halogenverbindung aufzunehmen und damit eine dem Salmiak oder Tetráthylammoniumjodür entsprechende Verbindung zu erzeugen, z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_2H_5J}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}NJ}_{\text{Jodwasserstoffsaures Aethylanilin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylanilin}} + \underbrace{C_2H_5J}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}NJ}_{\text{Jodwasserstoffsaures Diäthylanilin.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N}_{\text{Diäthylanilin}} + \underbrace{C_2H_5J}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NJ}_{\text{Triäthylphenylammoniumjodür.}}$$

Die beiden ersten Verbindungen werden durch Alkalien zersetzt und liefern neben Jodalkali die freien Basen, während die letztere erst beim Behandeln mit Silberoxyd in ein Ammoniumoxydhydrat übergeht, z. B.:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NJ\right) + Ag\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = 2\,AgJ + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NOH.$$

Die Basen sind in ihrem ganzen chemischen Verhalten den Aminen mit den Alkoholradicalen aus der Fettsäurereihe ähnlich, was auch nach ihrer

analogen Bildungsweise zu erwarten ist. Die secundären und tertiären sind flüchtig und verbinden sich durch directe Addition mit Säuren zu Salzen, welche durch fixe Alkalien zerlegt werden.

Die dem Ammoniumoxydhydrat entsprechenden Verbindungen sind nicht ohne Zersetzung flüchtig und verhalten sich genau wie die früher beschriebenen Verbindungen der Fettsäurereihe.

Das Triäthylphenylammoniumoxydhydrat zerfällt z. B. in Diäthylanilin, Aethylen und Wasser:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NOH}_{\text{Triäthylphenyl-ammoniumhydrat}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Diäthylanilin}} + \underbrace{C_2H_4}_{\text{Aethylen}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Ammoniumbasen verbinden sich mit Säuren unter Austritt von Wasser zu Salzen, welche durch Alkalien nicht zerlegt werden.

Von den hier angedeuteten Verbindungen sind die Methyl-, Aethyl- und Amylderivate zuerst von Hofmann dargestellt und genauer untersucht worden, während von Fridau und Schiff Cetyl- und Allylabkömmlinge des Anilins beschrieben sind.

Tritt statt eines Alkoholradicals aus der Fettsäurereihe ein aromatisches Radical an die Stelle der vom Ammoniak stammenden Wasserstoffatome des Anilins, so entsteht eine Klasse von secundären und tertiären Basen, welche durch ihr ganzes Verhalten bedeutend von den eben besprochenen Verbindungen abweichen.

Die einfachsten derselben sind das Di- und Triphenylamin, welche durch Eintritt des bereits im Anilin enthaltenen einwerthigen Radicals Phenyl $(C_6H_5)'$ gebildet werden.

Diese Basen lassen sich nicht durch Einwirkung von Brom- oder Chlorbenzol auf freies Anilin darstellen, sondern entstehen erst beim Behandeln der Bromverbindung des Benzols mit Anilin, in welchem ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Kalium vertreten sind, z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ K \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Anilinkalium}} + \underbrace{C_6H_5Br}_{\text{Brombenzol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Diphenylamin}} + KBr$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ K_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Anilindikalium}} + \underbrace{2\,C_6H_5Br}_{\text{Brombenzol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Triphenylamin.}} + 2\,KBr$$

Das Triphenylamin ist nicht mehr, wie das Diäthylanilin, im Stande, die Halogenverbindung eines einatomigen Kohlenwasserstoffs aufzunehmen, so dass dem Salmiak oder dem Ammoniumoxydhydrat analoge Verbindungen nicht erzeugt werden können.

Die beiden Basen sind unzersetzt flüchtig. Das Diphenylamin bildet mit einem Molecül Säure Salze, welche jedoch leicht zersetzbar sind. Das Triphenylamin zeigt keine basischen Eigenschaften mehr.

Die Phenylgruppe in den secundären und tertiären Aminen kann, wie im Anilin selbst, gewissen Umwandlungen unterliegen, indem Substitutionsproducte dieser Basen entstehen. Die meisten derselben sind durch Ueberführung von substituirten Anilinen in secundäre und tertiäre Amine dargestellt und nur wenige auf directem Wege aus den bereits gebildeten Basen erhalten worden.

Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Amyläther auf tertiäre Anilinbasen entsteht eine merkwürdige Classe von Substitutionsproducten, die sogenannten Nitrosokörper, welche zur Zeit für das Anilin selbst noch unbekannt sind. Dieselben enthalten an Stelle eines Atoms Wasserstoff im Phenyl die einwerthige Gruppe $(NO)'$, und gehen durch Oxydation in Nitrokörper über.

Durch Behandlung von secundären Aminbasen entsteht eine andere Art von Nitrosokörpern. In denselben ist nicht der Wasserstoff des Radicals Phenyl, sondern der Amidogruppe durch das einwerthige Radical $(NO)'$ ersetzt.

Methylanilin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_7H_9N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Methylanilin wurde von Hofmann [1]) entdeckt. Es ist ein durchsichtiges Oel, welches zwischen 190 und 191° siedet. Sein Volumgewicht beträgt bei 15° 0,976. Das Oel hat einen eigenthümlichen Geruch. Es giebt keine Reaction mit Chlorkalk.

Das Methylanilin wurde zuerst durch Einwirkung von Brom- oder Jodmethyl auf Anilin dargestellt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + JCH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Jodwasserstoffsaures Methylanilin.}}$$

Dasselbe entsteht ferner durch Erhitzen von Chlorammonium, Anilin und Methylalkohol [2]) auf 300°, sowie auch durch Erhitzen von salzsaurem Anilin [3]) mit Methylalkohol auf 250° bis 300°. Die Bildung von salzsaurem Methylanilin erfolgt unter Abspaltung von Wasser, wie aus der folgenden Gleichung ersichtlich ist:

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 74, 117. [2]) Chappat und Poirrier, Jahresber. d. Chem. 1866, 903. [3]) Hofmann und Martius, Berl. chem. Ges. 4, 742.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Methylalkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}NCl}_{\text{Salzsaures Methylanilin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Ausser dem Methylanilin entstehen bei dieser Operation je nach der Menge des angewandten chlorwasserstoffsauren Anilins und der Dauer der Reaction noch andere Basen, nämlich Dimethylanilin und solche Verbindungen, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff des Phenyls, C_6H_5, im Anilin durch Methyl ersetzt sind.

Das Methylanilin lässt sich ebenfalls aus den gummiartigen Substanzen gewinnen, welche bei der Darstellung der violetten Anilinfarben als Nebenproduct entstehen.

Zur Darstellung des Methylanilins aus Brom oder Jodmethyl werden dieselben in kleinen Portionen nach und nach zu dem Anilin gesetzt, da die Einwirkung sehr heftig und von starker Wärmeentwickelung begleitet ist. Die krystallinisch erstarrte Masse der jod- oder bromwasserstoffsauren Salze wird zur Abscheidung der freien Base mit Alkalien destillirt.

Um das im Handel als Monomethylanilin vorkommende Product von dem dasselbe verunreinigenden Anilin und Dimethylanilin zu befreien, hat Hofmann[1]) folgende Methode angegeben.

Das bei 190 bis 193^0 siedende Material wird zunächst zur Abscheidung von Anilin mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die sich abscheidenden Krystalle von schwefelsaurem Anilin von Zeit zu Zeit mittelst Filtration durch Leinewand entfernt und die Operation so lange wiederholt, bis das Filtrat mit Schwefelsäure keine Krystallbildung mehr zeigt. Das Filtrat, ein Gemisch von freiem Methylanilin, Dimethylanilin und den schwefelsauren Salzen derselben, wird zunächst mit Alkalien zersetzt und darauf das Gemenge der freien Basen mit Chloracetyl behandelt. Die Acetylverbindung des Methylanilins scheidet sich in Krystallen ab, während das Dimethylanilin, welches keine Acetylverbindung zu liefern im Stande ist, als chlorwasserstoffsaures Salz in Lösung bleibt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Methylanilin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Dimethylanilin}} + \underbrace{C_2H_3OCl}_{\text{Chloracetyl}} =$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}N}_{\text{Methylacetanilid}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}NCl}_{\text{Salzsaures Dimethylanilin.}}$$

[1]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 523.

Das Methylacetanilid wird am besten durch Kochen mit Salzsäure zerlegt. Wird das Methylanilin auf 335° erhitzt, so geht es in Toluidin [1]) über. Die Salze sind krystallisirbar.

Das chlorwasserstoffsaure Methylanilin-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\H_2\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

wird zuerst als Oel erhalten, welches bald zu blassgelben Krystallschuppen erstarrt. Es wird rasch unter Zersetzung geschwärzt. Das oxalsaure Salz krystallisirt gut und ist ein beständiger Körper.

Cyanmethylanilin [2]), Anilido-Acetonitril, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2CN\\H\end{matrix}\right\} N$, bildet sich durch Einwirkung von Anilin auf Monochloracetonitril. Es bildet ein dickes gelbgefärbtes Oel, welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol, Aether und concentrirten Säuren löslich ist. Das salzsaure Salz ist eine weisse krystallinische Masse, welche durch Wasser zersetzt wird. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht unter Entwickelung von Ammoniak eine krystallinische Verbindung, wahrscheinlich Phenylglycocoll, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2CO_2H\\H\end{matrix}\right\} N$.

Dimethylanilin.

Zusammensetzung: $C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} N$.

Das Dimethylanilin entsteht, wie bereits angegeben, bei der Darstellung des Methylanilins aus Methylalkohol und salzsaurem Anilin, und wird ausserdem durch Einwirkung von Jodmethyl auf Methylanilin dargestellt. Das Dimethylanilin ist ein farbloses, durchsichtiges Oel, welches bei 192° siedet. Das chlorwasserstoffsaure Salz ist nicht krystallisationsfähig.

Durch Einwirkung von oxydirenden Mitteln entstehen aus dem Dimethylanilin violette Farbstoffe. Beim Erhitzen im Salzsäurestrom bildet sich Chlormethyl und salzsaures Anilin [3]).

Substitutionsproducte des Dimethylanilins.

Das Monochlordimethylanilin [4]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\} N$, ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche gegen 210° siedet.

[1]) Hofmann, Berl. chem Ges. 5, 720. [2]) Engler, Berl. chem. Ges. 6, 1103.
[3]) Lauth, Berl. chem. Ges. 6, 677. [4]) G. Krell, Berl. chem. Ges. 5, 878.

Das Dichlordimethylanilin [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_3Cl_2 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N$, ist ebenfalls eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 234° liegt.

Das Trichlordimethylanilin [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl_3 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N$, bildet farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 32° und deren Siedepunkt gegen 257° gefunden wurde.

Die drei Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Dimethylanilin und bilden gut krystallisirende Salze.

Monobromdimethylanilin [2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N$. Zur Darstellung der Base wird Dimethylanilin in Eisessig gelöst und Brom eingetragen, bis die Flüssigkeit braunroth erscheint. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt sie auf Zusatz von Natronlauge in silberweissen, glänzenden Blättchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Der Körper schmilzt bei 55°, er besitzt basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz ist sehr zerfliesslich; das Platindoppelsalz ist krystallinisch.

Mononitrodimethylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N$. Der Körper entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Dimethylanilin und durch Oxydation von Nitrosodimethylanilin [3]) mit Ferridcyankalium in alkalischer Lösung oder mit übermangansaurem Kali.

Zur Darstellung nach letzterer Methode wird die salzsaure Lösung des Nitrosodimethylanilins mit einem Ueberschuss von übermangansaurem Kali versetzt, und das Product unter Umschütteln einige Stunden sich selbst überlassen. Darauf wird mit Aether ausgezogen, so lange derselbe noch deutlich gelb erscheint, und die nach dem Abdunsten des Aethers erhaltenen Krystalle mehrmals aus Aether-Alkohol umkrystallisirt.

Die Base bildet ziemlich grosse schwefelgelbe Krystalle, welche bei 169° schmelzen. Mit Salzsäure entsteht ein krystallinisches Salz.

Dinitrodimethylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Nitrosodimethylanilin dargestellt, bildet grosse gelbe Krystalle, welche bei 73,5° schmelzen.

Nitrosodimethylanilin [4]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO) \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N$. Die Base entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Amyläther und Salzsäure auf eine alko-

[1]) G. Krell, Berl. chem. Ges. 5, 878. [2]) A. Weber, Berl. chem. Ges. 8, 714. [3]) C. Schraube, Berl. chem. Ges. 8, 620. [4]) Bayer u. Caro, Berl. chem. Ges. 7, 809 u. 963. Schraube, Berl. chem. Ges. 8, 616.

holische Lösung von Dimethylanilin; ihre Entstehung lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}NHCl}_{\text{Salzsaures Dimethylanilin}} + \underbrace{NO_2H}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO)'\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N.}_{\text{Nitrosodimethylanilin.}}$$

Zur Darstellung bringt man am zweckmässigsten 50 Thle. Dimethylanilin, 100 Thle. concentrirte Salzsäure und 600 Thle. eines Gemisches von 1 Vol. Salzsäure mit 2 Vol. Alkohol zusammen, kühlt stark mit Eis ab und setzt dann 75 Thle. auf 0^0 abgekühltes salpetrigsaures Amyl hinzu. Sobald die Menge der nach kurzer Zeit sich ausscheidenden Nadeln von salzsaurem Nitrosodimethylanilin nicht mehr zunimmt, werden dieselben auf ein Luftpumpenfilter gebracht und mit Aether-Alkohol ausgewaschen. Wird das so erhaltene salzsaure Salz mit Wasser angerührt und mit kohlensaurem Kali versetzt, so scheidet sich die reine Base in grünen Blättchen ab. Dieselben werden mit Aether ausgezogen und durch Verdunstung desselben rein erhalten.

Das Nitrosodimethylanilin krystallisirt aus seiner ätherischen Lösung in grossen, prachtvollen, grünen Blättern, welche bei 92^0 schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Durch Kochen mit Natronlauge wird das Nitrosodimethylanilin unter Wasseraufnahme in Nitrosophenol und Dimethylamin übergeführt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO)'\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrosodimethylanilin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_6H_4(NO)'OH}_{\text{Nitrosophenol}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Dimethylamin}}$$

Durch oxydirende Mittel geht es in Nitrodimethylanilin oder Dinitrodimethylanilin, durch Einwirkung von reducirenden Substanzen in Phenylendimethyldiamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, über.

Die Salze des Nitrosodimethylanilins krystallisiren gut und werden durch Zusatz von Säuren zu der ätherischen Lösung der freien Base dargestellt.

Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO)'\\(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}NCl$, welches auf dem oben beschriebenen Wege dargestellt wird, krystallisirt aus mit Salzsäure versetztem Alkohol in schönen gelben, kurzen Nadeln.

Das salpetersaure Salz wird aus Wasser in concentrisch gruppirten Nadeln mit starkem Seidenglanz erhalten.

Das schwefelsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2$, setzt sich aus Wasser in schwefelgelben, mattglänzenden Krystallen ab.

Das pikrinsaure Salz bildet feine bräunlichgelbe, stark glänzende Blättchen.

Das saure oxalsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} NC_2O_4H$, bildet sehr schöne prismatische Krystalle von honiggelber Farbe.

Das neutrale oxalsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N\right)_2 C_2O_4$, krystallisirt aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas freiem Nitrosodimethylanilin in glänzenden, braunrothen kurzen Säulen, welche dem monoklinen System angehören.

Das Nitrosodimethylanilin hat grosse Neigung, sich mit anderen Körpern zu Additionsproducten zu verbinden, welche jedoch meist wieder sehr leicht zerfallen.

Das Nitrosodimethylanilin-Anilin,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 . \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

entsteht durch gelindes Erhitzen von gleichen Theilen Anilin und Nitrosodimethylanilin mit dem fünffachen Gewicht Alkohol. Dasselbe krystallisirt unzersetzt aus Benzol in dunkelstahlblauen, im durchfallenden Licht chromgrünen Prismen, welche dem monoklinen System angehören.

Das Nitrosodimethylanilin-Paratoluidin,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 . \left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

auf dieselbe Weise wie die Anilinverbindung dargestellt, bildet ebenfalls grosse stahlblaue Krystalle.

Das Nitrosodimethylanilin-Phenol,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 . C_6H_5OH,$$

krystallisirt in braunen Nadeln, welche bereits beim Erhitzen auf 70° alles Phenol verlieren.

Das Nitrosodimethylanilin erzeugt ebenfalls mit Dimethylanilin eine Verbindung, welche in schönen hellgrünen Krystallen erhalten wird. Auch mit salpetersaurem Silber werden dunkelblaue, im durchfallenden Licht rothe Krystalle erhalten, von der Zusammensetzung:

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 . AgNO_3.$$

Trimethylphenylammoniumoxydhydrat.

Zusammensetzung: $C_9H_{15}NO = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} NOH.$

Das Dimethylanilin [1]) vereinigt sich unter heftiger Einwirkung mit Jodmethyl zu Trimethylphenylammoniumjodid:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Dimethylanilin}} + \underbrace{C_2H_3J}_{\text{Jodmethyl}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Trimethylphenyl-ammoniumjodür.}}$$

Durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Silberoxyd entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche das Trimethylphenylammoniumoxydhydrat enthält:

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} NJ\right) + Ag_2O + H_2O = 2\,AgJ + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} NOH\right)}_{\text{Trimethylphenylammoniumoxydhydrat.}}$$

Die Base wird durch Verdampfen der wässerigen Lösung im luftleeren Raume als stark alkalische und sehr zerfliessliche Masse erhalten. Sie hat einen starken unangenehm bittern Geschmack, zerfällt beim Erhitzen in Dimethylamin, Wasser und verschiedene gasförmige Producte. Die Salze krystallisiren theilweise gut.

Die Jodverbindung wird aus Alkohol krystallisirt erhalten. Das pikrinsaure Salz ist krystallinisch und schwer löslich in Wasser.

Das chromsaure Salz, $(C_9H_{14}N)_2Cr_2O_7$, krystallisirt in prachtvollen Prismen, welche sich in etwa 200 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser lösen.

Aethylanilin.

Zusammensetzung: $C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$

Das Aethylanilin ist ein farbloses, durchsichtiges, stark lichtbrechendes Oel, welches bei 204° siedet und dessen Volumgewicht bei 18° 0,954 beträgt. Es riecht dem Anilin ähnlich und wird an der Luft

[1]) Lauth, Jahresber. d. Chem. 1867, 502. Bull. soc. chim. (2) 7, 448.

schnell braun. Fichtenholz und Hollundermark werden von demselben schwach gelb gefärbt.

Das Aethylanilin [1]) entsteht durch Einwirkung von Brom- oder Jodäthyl auf Anilin und durch Einwirkung von Alkohol auf chlorwasserstoffsaures Anilin bei hoher Temperatur. Durch gelindes Erwärmen von Bromäthyl mit Anilin, oder durch längeres Stehen eines Gemisches beider Substanzen bildet sich das bromwasserstoffsaure Aethylanilin, aus welchem durch Zersetzung mit Kali die freie Base gewonnen wird.

Durch Einwirkung von Cyan auf eine Lösung von Aethylanilin in Alkohol entsteht ein krystallinischer Körper, welcher nach der Formel $C_{18}H_{22}N_4$ zusammengesetzt ist und wahrscheinlich Cyanäthylanilin ist. Derselbe bildet gut krystallisirende Salze.

Mit Brom, Phosgen, Chlorcyan, Schwefelkohlenstoff entstehen Producte, welche bis jetzt nicht genauer untersucht sind. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodamyl entstehen die Jodhydrate des Methyl- und Amyläthylanilins. Sehr merkwürdig ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Aethylanilin [2]). Ein Theil des Aethylanilins wird in Salpetersäure-Diazobenzol, Alkohol und Wasser zerlegt, eine Reaction, welche durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} NHO_3}_{\text{Salpetersaures Aethylanilin}} + \underbrace{NHO_2}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{C_6H_4N_2NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzol.}} + C_2H_5OH + H_2O$$

Ein anderer Theil jedoch wird in Nitrosoäthylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ (NO)' \end{matrix}\right\} N$, umgewandelt.

Dasselbe ist ein schwach gelblich gefärbtes, bittermandelölartig riechendes Oel, schwerer als Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, dagegen unlöslich in Wasser. Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen. Bei der Destillation wird der grösste Theil zersetzt. Wird seine alkoholische Lösung mit Zinkstaub [3]) und Eisessig behandelt, so wird Aethylanilin zurückgebildet.

Die Salze des Aethylanilins sind leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Aus letzterem krystallisiren dieselben am besten.

Das bromwasserstoffsaure Aethylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NBr$, krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in grossen Tafeln.

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 74, 117. [2]) Griess, Berl. chem. Ges. 7, 218. [3]) Fischer, Berl. chem. Ges. 8, 1641.

Das salzsaure Aethylanilin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in langen glänzenden Nadeln.

Von dem Aethylanilin sind verschiedene Substitutionsproducte [1]) bekannt.

Aethylchloranilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch mehrtägiges Erhitzen von Chloranilin [1]) mit überschüssigem Bromäthyl auf 100⁰ dargestellt. Die freie Base bildet ein hochsiedendes Oel, welches noch unter 0⁰ flüssig bleibt, dasselbe zeigt in auffallender Weise den Geruch des Anisöls. Die Salze des Aethylchloranilins krystallisiren zum Theil gut und sind leichter löslich als diejenigen des Chloranilins.

Aethylbromanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$. Die Base [1]) wird, wie die vorige Verbindung, aus Bromanilin und Bromäthyl dargestellt, und ist ebenfalls ein hochsiedendes Oel.

Diäthylanilin [1]).

Zusammensetzung: $C_{12}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$.

Wird das Aethylanilin mit einem grossen Ueberschuss von Bromäthyl behandelt, so bildet sich das bromwasserstoffsaure Diäthylanilin, welches durch Destillation mit Alkalien die freie Base liefert. Dieselbe ist, wie die Monoäthylverbindung, ein farbloses Oel, dessen Siedepunkt bei 213,5⁰ liegt, und welches bei 18⁰ ein Volumgewicht von 0,939 besitzt. Es bleibt an der Luft farblos und bräunt sich nicht wie das Aethylanilin.

Bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, welche jedoch weder in freiem Zustande noch in Verbindung mit Basen in wohl charakterisirter Form erhalten werden kann.

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 74, 117.

Das bromwasserstoffsaure Diäthylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} NBr$, bildet grosse vierseitige Tafeln, welche bei gelinder Wärme unzersetzt sublimirt werden können.

Das chlorwasserstoffsaure Diäthylanilin-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

wird als bald erstarrendes, braungelbes Oel erhalten. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt dasselbe in gelben Nadeln.

Diäthylchloranilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_2H_5 \\ C_2H_2 \end{matrix}\right\} N$. Von Substitutionsproducten des Diäthylanilins ist die Chlorverbindung [1]) dargestellt. Das bromwasserstoffsaure Salz derselben entsteht durch zweitägiges Erhitzen von trocknem Aethylchloranilin mit Bromäthyl auf 100°. Die freie Base wird durch Zersetzen mit Alkali und Ausschütteln mit Aether erhalten.

Das salzsaure Platindoppelsalz bildet ein gelbes Krystallpulver.

Nitrosodiäthylanilin [2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N$, wird auf demselben Wege wie die Methylverbindung durch Einwirkung von salpetrigsaurem Amyl, Alkohol und Salzsäure auf Diäthylanilin erhalten.

Es krystallisirt aus Aether in grossen grünen Prismen, welche bei 84° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Er gleicht in seinem Verhalten genau dem Nitrosodimethylanilin. Seine Salze sind gelb und leichter in Wasser löslich als diejenigen der Methylverbindung. Mit Anilin, Phenol u. s. w. entstehen Doppelsalze. Durch Behandeln mit Natronlauge wird es in Nitrosophenol und Diäthylamin übergeführt.

Methyläthylanilin [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$. Durch mehrtägiges Erhitzen einer Mischung von Jodmethyl mit Aethylanilin auf 100° wird das jodwasserstoffsaure Methyläthylanilin erhalten, welches bei der Behandlung mit Alkalien die Base in Gestalt eines Oels abscheidet. Dasselbe riecht ähnlich dem Methylanilin und giebt mit Chlorkalk keine Farben-

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **74**, 114. [2]) A. Kopp, Berl. chem. Ges. **8**, 621.

reaction. Die Salze sind so leicht löslich, dass sie kaum krystallisiren. Auch das Platindoppelsalz der salzsauren Verbindung ist ein Oel.

Triäthylphenylammoniumoxydhydrat[1], $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NOH$. Wird Diäthylanilin mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erwärmt, so theilt sich die klare Flüssigkeit bald in zwei Schichten, deren untere die zu einer halbfesten Krystallmasse erstarrte Jodverbindung obiger Base ist. Das Jodid wird durch Destillation von dem überschüssigen Jodäthyl und dem unzersetzten Diäthylanilin getrennt, und durch Digestion mit Silberoxyd zersetzt. Eine geringe Menge Diäthylanilin, welche der Jodverbindung immer beigemengt ist, bleibt in Wasser ungelöst und kann mit dem überschüssigen Silberoxyd und dem entstandenen Jodsilber durch Filtration von dem in Wasser gelösten Triäthylphenylammoniumoxydhydrat getrennt werden. Die wässerige Lösung des Hydrats bildet eine stark alkalische Flüssigkeit von bitterem Geschmack, welche beim Eindampfen in Wasser, Aethylen und Diäthylanilin zerlegt wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NOH}_{\text{Triäthylphenylammoniumoxydhydrat}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Diäthylanilin}} + H_2O + \underbrace{C_2H_4}_{\text{Aethylen.}}$$

Die Salze krystallisiren zum Theil gut. Das Triäthylphenylammoniumchlorid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NCl$, ist leicht krystallisirt zu erhalten.

Das Platindoppelsalz des Chlorids, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, ist ein blassgelber amorpher, in Wasser fast unlöslicher, in Alkohol und Aether ganz unlöslicher Niederschlag.

Das Triäthylphenylammoniumjodid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NJ$, bildet eine weisse krystallinische Masse.

Die Verbindungen der Base mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure krystallisiren ebenfalls.

Amylanilin[2].

$$\text{Zusammensetzung: } C_{11}H_{17}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Eine Mischung von Anilin und Bromamyl setzt schon in der Kälte nach einigen Tagen prachtvolle Krystalle von bromwasserstoffsaurem

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 79, 11. [2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 74, 117.

Anilin ab, während Amylanilin in Lösung bleibt. Beim Erhitzen der Mischung im Wasserbade und bei einem Ueberschuss von Bromamyl, wird alles Anilin in bromwasserstoffsaures Amylanilin umgewandelt. Die Base wird auf dem gewöhnlichen Wege durch Zersetzung der Bromverbindung mit Alkalien dargestellt, sie ist ein farbloses Oel, welches bei 258⁰ constant siedet. Sie besitzt in der Kälte einen angenehmen Geruch nach Rosen, riecht beim Erhitzen nach Amylalkohol. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus derselben Nitrophenol, Amylamin und Ammoniak.

Die Base bildet mit Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Oxalsäure schöne, in Wasser ziemlich schwer lösliche Salze, welche den eigenthümlichen Fettglanz der krystallinischen Amylverbindungen besitzen und beim Erhitzen mit Wasser zu einem aufschwimmenden Oel schmelzen.

Diamylanilin[1]).

Zusammensetzung: $C_{16}H_{27}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N.$

Die Verbindung wird durch Alkalien aus dem bromwasserstoffsauren Diamylanilin abgeschieden, welches durch zweitägiges Erhitzen von Amylanilin mit überschüssigem Bromamyl im Wasserbade erhalten wird. Sie ist ein bei 275⁰ bis 280⁰ siedendes Oel, welches den Geruch des Amylanilins besitzt. Die Salze sind sehr schwer löslich in Wasser und werden beim Vermischen der Base mit den entsprechenden Säuren zuerst als Oele ausgeschieden, welche beim Erkalten zu fettglänzenden Krystallmassen erstarren.

Methylamylanilin[2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_{15} \\ C_5H_{11} \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N.$ Diese Base entsteht bei der trocknen Destillation des Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrats (s. S. 188) neben Aethylen und Wasser:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} NOH}_{\text{Methyläthylamylphenyl-ammoniumoxydhydrat}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N}_{\text{Methylamyl-anilin}} + H_2O + \underbrace{C_2H_4}_{\text{Aethylen.}}$$

Sie ist ein Oel von angenehmem Geruch und bildet krystallinische Salze.

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **74**, 117. [2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **79**, 15.

Aethylamylanilin [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N$. Wird eine Mischung von Bromäthyl und Amylanilin oder von Bromamyl und Aethylanilin zwei Tage im Wasserbade erwärmt, so entsteht das bromwasserstoffsaure Salz der Base.

Das Aethylamylanilin ist ein farbloses Oel, welches bei 262° siedet. Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz krystallisiren leicht; letzteres zerfällt bei der Destillation in Aethylanilin und Bromamyl:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} NHBr}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylamylanilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethylanilin}} + \underbrace{C_5H_{11}Br}_{\text{Bromamyl.}}$$

Das salzsaure Aethylamyl-Platinchlorid wird zuerst als orangegelbes Oel erhalten, welches nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrt.

Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat [2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} NOH$.

Das Jodid dieser Base wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylamylanilin erhalten.

Wird die wässerige Lösung der Jodverbindung mit Silberoxyd behandelt, so entsteht die stark alkalische Lösung der freien Base. Dieselbe wird bei der Destillation in Methylamylanilin, Aethylen und Wasser zersetzt, wie bereits oben angeführt wurde.

Das Methyläthylamylphenylammoniumjodid bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Platindoppelsalz des Chlorids,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

ist ein heller amorpher Niederschlag.

Cetylanilin [3]).

Zusammensetzung: $C_{22}H_{39}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{16}H_{33} \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Aus einer Mischung von Jodcetyl mit etwas mehr als einem Aequivalent Anilin, scheiden sich schon in der Kälte, besser beim Er-

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 74, 114. [2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 79, 11. [3]) Fridau, Ann. Chem. Pharm. 83, 29.

wärmen auf 100°, Krystalle von jodwasserstoffsaurem Anilin aus, welche von dem ebenfalls entstandenen Cetylanilin durch Behandlung mit Wasser und Aether getrennt werden. Letzteres wird zuerst in das salzsaure Salz übergeführt, dieses durch Behandlung mit Kali zersetzt und die freie Base durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt.

Dieselbe krystallisirt in silberglänzenden Schuppen, welche bei 42° schmelzen und bei 28° zu einer gelblichweissen krystallinischen Masse erstarren. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und ohne Wirkung auf Metallsalze und Pflanzenfarben. Die Salze krystallisiren gut.

Das salzsaure und salpetersaure Cetylanilin krystallisiren in weissen glänzenden Blättchen. Das oxalsaure Cetylanilin bildet weisse verfilzte Nadeln. Das schwefelsaure Salz ist am leichtesten löslich.

Das salzsaure Cetylanilin-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{16}H_{33} \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PlCl_4,$$

wird in röthglichgelben krystallinischen Flocken erhalten.

Dicetylanilin[1]).

$$\text{Zusammensetzung: } C_{38}H_{71}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{16}H_{33} \\ C_{16}H_{33} \end{matrix}\right\} N.$$

Cetylanilin verbindet sich mit Jodcetyl zu dem jodwasserstoffsauren Salz der Base. Die Reinigung desselben, wie auch der freien Base ist schwierig. Dieselbe ist dem Cetylanilin sehr ähnlich, aber leichter schmelzbar und selbst in siedendem Alkohol schwer löslich.

Das salzsaure Dicetylanilin ist körnig; seine Lösung giebt mit Platinchlorid einen weissen Niederschlag von salzsaurem Dicetylanilin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_{16}H_{33})_2 \\ H \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, welcher durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden kann.

1) Fridau, Ann. Chem. Pharm. 83, 29.

Allylanilin[1]).

$$\text{Zusammensetzung: } C_9H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Eine Mischung von Anilin mit Jodallyl erhitzt sich nach kurzer Zeit unter Bildung einer Krystallmasse von jodwasserstoffsaurem Allylanilin, aus welcher durch Kali die freie Base abgeschieden werden kann. Dieselbe ist ein brennend schmeckendes, nach Anilin und Geranium riechendes Oel, welche bei 25^0 ein specif. Gew. von 0,982 besitzt, und bei 208 bis 209^0 siedet. Sie ist in Wasser etwas löslich und bildet krystallinische, leicht lösliche Salze, welche sich in Berührung mit unterchlorigsaurem Kalk violett färben. Das salzsaure Allylanilin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\,Cl\right)_2 . PtCl_4$, wird als ein harziger Niederschlag erhalten, welcher später krystallinisch wird.

Allyläthylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$. Durch mehrtägiges Erhitzen von Allylanilin mit Jodäthyl wird das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base in Form einer krystallinischen Masse erhalten, aus welcher Kali die freie Base abscheidet. Sie ist ein zwischen 220 und 225^0 siedendes dickes gelbes Oel, welches leicht lösliche Salze bildet.

Das saure oxalsaure Allyläthylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N\,C_2O_4H_2$, krystallisirt in kugelförmigen Aggregaten kleiner Nadeln.

Diphenylamin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_{12}H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Diphenylamin wurde im Jahre 1864 von Hofmann[2]) entdeckt.

Die Base krystallisirt aus heissem Ligroin in blendend weissen Blättchen, welche im Aussehen dem Naphtalin ähnlich sind. Dieselben[3]) schmelzen bei 54^0 und sieden constant bei 310^0. Die Base be-

1) Schiff, Jahresber. 1864, 412. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 342.
2) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 132, 163. 3) Graebe, Berl. chem. Ges. 7, 49.

sitzt, besonders nach dem Erwärmen, einen angenehmen Blumengeruch und einen aromatischen, brennenden Geschmack. In Wasser ist sie fast unlöslich, leicht löslich jedoch in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Das Diphenylamin wurde zuerst durch trockne Destillation von Triphenylrosanilin oder Anilinblau dargestellt. Die Base bildet sich ausserdem durch Destillation von Rosanilin, Leukanilin und Melanilin, wenn auch nur in geringen Mengen. Sie kann ebenfalls, und zwar in reichlicher Menge, durch Einwirkung von Anilin auf salzsaures Anilin [1]) erhalten werden und entsteht endlich durch Erwärmen von Anilinkalium [2]) mit Brombenzol. Die Bildung aus Anilin und salzsaurem Anilin wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + NH_4Cl.$$

Zur Darstellung aus Triphenylrosanilin wird dasselbe der Destillation unterworfen; das Destillat rectificirt und das zwischen 280° und 300° übergehende Product mit Salzsäure behandelt. Das dabei entstehende salzsaure Diphenylamin wird zunächst mit kaltem Alkohol gewaschen, darauf in heissem Alkohol gelöst und die beim Erkalten auskrystallisirenden weissen Nadeln durch Ammoniak zersetzt. Die freie Base scheidet sich zunächst in Oeltropfen ab, welche jedoch bald erstarren.

Am vortheilhaftesten wird das Diphenylamin aus Anilin und salzsaurem Anilin dargestellt. Man erhitzt $1\frac{1}{2}$ Mol. reines Anilin mit 1 Mol. salzsaurem Anilin in einem langhalsigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben 30 bis 35 Stunden lang auf 210 bis 240° Es entwickelt sich Ammoniak und als Rückstand, welcher ungefähr $\frac{1}{5}$ des angewandten Anilins an Diphenylamin enthält, bleibt ein Gemenge von salzsaurem Diphenylamin, salzsaurem Anilin und freiem Anilin, nebst wechselnden Mengen von Farbstoffen. Die Masse wird mit heisser verdünnter Salzsäure behandelt, und das krystallinisch abgeschiedene salzsaure Diphenylamin durch Wasser zersetzt. Die freie Base scheidet sich als bald erstarrendes Oel ab und wird nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol durch Destillation im Zustande vollkommener Reinheit erhalten.

Wird Diphenylamin oder eins seiner Salze mit Salzsäure gemischt und dann tropfenweise Salpetersäure hinzugefügt, so nimmt das Gemisch eine schön blaue Farbe an. Die Reaction ist sehr empfindlich und erlaubt ganz geringe Mengen der Base nachzuweisen. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt ebenfalls eine blaue Farbenreaction ein.

Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Toluidin und Quecksilberchlorid oder Arsensäure, entsteht ein violettblauer Farbstoff, welcher nach Hofmann wahrscheinlich Monophenylrosanilin ist.

[1]) De Laire, Girard u. Chapoteaut, Compt. rend. 63, 91. [2]) Merz u. Weith, Berl. chem. Ges. 1878, 1514.

Durch Einwirkung von Chlorcyan [1]) auf Diphenylamin entsteht, je nach den Bedingungen des Versuchs, Tetraphenylguanidin oder ein polymeres Diphenylcyanamid. Beim Durchleiten durch glühende Röhren liefert es Carbazol [2]).

Beim Erhitzen von Diphenylamin [3]) mit Salzsäure und Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol entstehen Methyl-, Aethyl- und Amyldiphenylamin.

Das Diphenylamin bildet mit starken Säuren Salze, welche aber sehr unbeständig sind und bereits beim Behandeln mit Wasser zersetzt werden.

Das salzsaure Diphenylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche an der Luft bald blau werden, und denen durch Waschen mit Wasser die ganze Säure entzogen werden kann.

Substitutionsproducte des Diphenylamins.

Es sind sehr wenig Substitutionsproducte des Diphenylamins, welche in zahlreichen Isomerien existiren müssen, dargestellt, und nur die Nitroderivate etwas näher untersucht.

Tetrachlordiphenylamin [4]), $C_{12}H_7Cl_4N$ vielleicht $= \left.\begin{matrix}C_6H_3Cl_2\\C_6H_3Cl_2\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet farblose Prismen oder Nadeln, welche bei 133 bis 134° schmelzen und in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich sind. Die Verbindung bildet sich durch Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Diphenylamin.

Tetrabromdiphenylamin [4]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3Br_2\\C_6H_3Br_2\\H\end{matrix}\right\}N$. Dasselbe scheidet sich beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenylamin mit Brom als gelber krystallinischer Niederschlag aus. Es ist wenig löslich in kaltem Alkohol und krystallisirt aus kochendem in farblosen durchsichtigen Nadeln, welche bei 182° schmelzen.

Hexabromdiphenylamin [5]), $C_{12}H_5Br_6N$, entsteht neben der Tetrabromverbindung und krystallisirt aus Benzol in farblosen Prismen, welche bei 218° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und beinahe unlöslich in Alkohol.

[1]) Weith, Berl. chem. Ges. 7, 843. [2]) Graebe, Berl. chem. Ges. 5, 376.
[3]) Girard, Berl. chem. Ges. 7, 1790. [4]) Gnehm, Berl. chem. Ges. 8, 1040.
[5]) Gnehm, Berl. chem. Ges. 8, 925.

Mononitrodiphenylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch Behandlung von Nitrodiphenylbenzamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_5 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N$, mit Kalilauge erhalten und bildet prachtvolle gelbrothe Nadeln.

Dinitrodiphenylamin, $C_{12}H_8(NO_2)_2N$. Dieser Körper ist in zwei isomeren Modificationen dargestellt. Das eine Dinitrodiphenylamin entsteht wie die Monoverbindung durch Einwirkung von Kalilauge auf Dinitrodiphenylbenzamid und krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Nadeln mit metallisch blauem Reflex. Seine Constitution wird wahrscheinlich durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_4(NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} N$$

ausgedrückt.

Das zweite Dinitrodiphenylamin[1], welchem die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$$

zugelegt werden muss, wird beim Erwärmen von Bromdinitrobenzol mit Anilin erhalten, und krystallisirt in langen, dünnen, glänzenden, scharlachrothen Nadeln, welche bei 153° schmelzen. Seine Bildung wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_6H_3(NO_2)_2Br + 2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NBr.$$

Trinitrodiphenylamin, $C_{12}H_8(NO_2)_3N$. Diese Verbindung ist in drei isomeren Modificationen dargestellt.

α-Trinitrodiphenylamin[2], $\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Erwärmen von Pikrylchlorid (Trinitrochlorbenzol), $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, mit Anilin. Es bildet prächtig grosse, im reflectirten Licht scharlachrothe, im durchfallenden Licht gelbe Prismen, deren Schmelzpunkt bei 175° liegt. Die durch obige Formel ausgedrückte Constitution ergiebt sich aus der Bildungsweise des Körpers:

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + 2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_3)_3 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl.$$

[1]) Clemm, Berl. chem. Ges. 3, 226. [2]) Clemm, Berl. chem. Ges. 3, 725.

β-Trinitrodiphenylamin [1]) (Paradinitrophenylmetanitroanilin), $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_3(NO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Einwirkung von Paradinitrobrombenzol auf Metanitroanilin in alkoholischer Lösung. Es bildet gelbe glänzende Krystalle, welche bei 189° schmelzen.

γ-Trinitrodiphenylamin (Paradinitrophenylparanitroanilin), $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_3(NO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird wie die vorige Verbindung aus Paranitroanilin dargestellt und ist ein gelbes leichtes Pulver, welches bei 181° schmilzt.

Tetranitrodiphenylamin, $C_{12}H_7(NO_2)_4N$. Es existiren zwei Modificationen dieser Verbindung, welche durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Meta- und Paranitroanilin dargestellt sind.

$$\underbrace{C_6H_2(NO_2)_3Cl}_{\text{Pikrylchlorid}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitroanilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_2(NO_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Tetranitrodiphenylamin.}} + HCl.$$

α-Tetranitrodiphenylamin (Trinitrophenylmetanitroanilin),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_2(NO_3)_3 \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

bildet kleine orangegelbe, durchsichtige Krystalle, welche bei 205° schmelzen.

β-Tetranitrodiphenylamin (Trinitrophenylparanitroanilin),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_2(NO_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich und schmilzt bei 216°.

$$\text{Hexanitrodiphenylamin, } C_{12}H_5(NO_2)_6N = \left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_2(NO_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Durch Behandlung der beiden Tetranitrodiphenylamine mit Salpetersäure entstehen zwei isomere Hexanitroderivate. Die aus Trinitrophenylmetanitroanilin dargestellte Verbindung bildet kleine gelbe Krystalle, welche bei 261° schmelzen, während die aus Trinitrophenylparanitroanilin

[1]) Austen, Berl. chem. Ges. 7, 1248.

dargestellten, ebenfalls gelben, Prismen bei 238° schmelzen. Beide Körper explodiren beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit.

Die Verbindungen zeigen Basen gegenüber das Verhalten von Säuren, indem der Wasserstoff des Ammoniaks durch Metalle ersetzt wird. Durch Einwirkung der bei 238° schmelzenden Verbindung auf kohlensauren Baryt entsteht ein in kleinen hübschen rothen Nadeln krystallisirendes Bariumsalz, welchem folgende Formel zukommt.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_2(NO_2)_3 \end{matrix}\right\} N \atop {Ba \atop \left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_2(NO_2)_3 \end{matrix}\right\} N.}$$

Methyldiphenylamin [1], $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$, ist ein farbloses Oel, welches bei 282° siedet. Zur Darstellung lässt man Jodmethyl auf Diphenylamin einwirken, oder man erhitzt salzsaures Diphenylamin mit Methylalkohol 10 bis 12 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200 bis 250°.

Zur Trennung des Methyldiphenylamins vom Diphenylamin wird die Reactionsmasse mit Salzsäure behandelt und das krystallinisch sich abscheidende salzsaure Diphenylamin von dem flüssigen Salz der Methylbase durch Filtration getrennt. Das Methyldiphenylamin [2] zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° in Chlormethyl und Diphenylamin. Beim Durchleiten [3] durch glühende Röhren wird unter Abspaltung des Methyls wesentlich Carbazol, Benzol, Anilin und Cyanbenzol gebildet. Wird Methyldiphenylamin, in Eisessig gelöst, mit Brom behandelt, so entstehen Bromsubstitutionsproducte desselben. Die Tribromverbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 98° schmelzen. Die Tetrabromverbindung bildet ebenfalls farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 129° liegt.

Nach Angaben von Girard und Vogt [4] entsteht bei der Einwirkung von Methylanilin auf Diphenylamin ebenfalls Methyldiphenylamin, welches jedoch von dem eben beschriebenen abweichende Eigenschaften zeigt.

Aethyldiphenylamin, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$, durch Erhitzen von Aethylalkohol mit salzsaurem Diphenylamin dargestellt, bildet eine ölige Flüssigkeit, welche bei 295 bis 297° siedet. Mit Salpetersäure entsteht eine violettrothe Färbung, welche mit Wasser carmoisinroth wird.

[1]) Girard, Bull. de soc. chim. 123, 2. Bardy, Compt rend. 73, 751. Zeitschr. d. Chem. 1871, 469. [2]) Gnehm, Berl. chem. Ges. 8, 925, 1040. [3]) Graebe, Berl. chem. Ges. 7, 49. [4]) Compt rend. 73, 627. Zeitschr. d. Chem. 1871, 468.

Amyldiphenylamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$, wird wie die vorigen Verbindungen aus Amylalkohol und salzsaurem Diphenylamin dargestellt. Es bildet ein Oel, welches bei 330 bis 340° siedet. Mit Salpetersäure giebt es eine blaue Farbenreaction.

Triphenylamin.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{15}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$

Dasselbe [1]) krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Schuppen, aus Ligroin in grossen Krystallen. Die ätherische Lösung liefert grosse, prachtvolle, glasglänzende Krystalle, welche dem quadratischen System angehören. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 127°. Es ist ein wenig löslich in kaltem und nicht sehr leicht löslich in heissem Alkohol, löst sich jedoch ziemlich gut in Benzol.

Das Triphenylamin wurde von Merz und Weith durch Einwirkung von Brombenzol auf Anilindikalium oder auf Diphenylaminkalium dargestellt.

I.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\K_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilindikalium}} + \underbrace{2\,C_6H_5Br}_{\text{Brombenzol}} = \underbrace{2\,KBr}_{\text{Bromkalium}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N}_{\text{Triphenylamin.}}$$

II.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\K\end{matrix}\right\}N}_{\text{Diphenylaminkalium}} + \underbrace{C_6H_5Br}_{\text{Brombenzol}} = \underbrace{KBr}_{\text{Bromkalium}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N}_{\text{Triphenylamin.}}$$

Zur Darstellung aus Anilin wird dieses zunächst mit metallischem Kalium behandelt. Die Einwirkung beginnt bereits in der Kälte unter starker Wasserstoffentwickelung, welche beim Erwärmen ziemlich heftig wird. Die Masse schäumt dabei stark, wird roth und dickflüssig, und nach etwa einstündigem Erhitzen ist alles Kalium gelöst. Das so erhaltene Anilinkalium wird mit Anilin gemengt und das Brombenzol nach und nach dem erhitzten Gemisch hinzugefügt. Das Reactionsproduct wird zunächst mit verdünnter Salzsäure gekocht und das ungelöst bleibende Oel nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. Bei 300° destillirt zunächst ein hellgelbes, dickflüssiges Oel über, welches nur Diphenylamin

[1]) Merz u. Weith, Berl. Chem. Ges. 6, 1514.

enthält, während später bei viel höherer Temperatur eine stark gefärbte Flüssigkeit übergeht, welche beim Erkalten Krystalle von Triphenylamin absondert. Dieselben werden zunächst aus siedendem Alkohol und dann aus Ligroin umkrystallisirt.

Zur Darstellung aus Diphenylamin wird dieses ebenfalls mit Kalium behandelt und das entstehende Product in derselben Weise wie das aus Anilin dargestellte mit Brombenzol zersetzt.

Das Triphenylamin zeigt keine basischen Eigenschaften und verbindet sich daher nicht mit Säuren. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich schon in der Kälte zuerst mit violetter, später mit prachtvoll blauer Farbe auf. Eine Lösung von Triphenylamin in Eisessig zeigt diese Farben besonders schön. Durch Salpetersäure wird die Eisessiglösung prächtig grün gefärbt, bei mehr Zusatz von Salpetersäure wird die Lösung gelb, unter Abscheidung gelber Flocken.

Anilinderivate mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen.

Werden die Wasserstoffatome im Anilin durch zweiwerthige Kohlenwasserstoffradicale ersetzt, so entstehen Verbindungen, welche den früher beschriebenen Diaminen an die Seite gestellt werden können. Man kennt zwei Reihen von solchen Anilinabkömmlingen; die einen entstehen durch Einwirkung von Halogenverbindungen der zweiwerthigen Alkoholradicale auf Anilin, während die andern durch Einwirkung von Aldehyden hervorgebracht werden.

Anilinderivate mit zweiwerthigen Alkoholradicalen.

Bei der Einwirkung von Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$, auf Anilin ersetzt das zweiwerthige Radical Aethylen, $(C_2H_4)''$, den Wasserstoff in zwei Molecülen Anilin und vereinigt dieselben zu einer Verbindung, und zwar tritt, je nach dem Verhältniss der auf einander wirkenden Mengen Anilin und Aethylenbromid, das Radical Aethylen ein- oder zweimal in das Doppelmolecül Anilin ein, indem die folgenden Verbindungen entstehen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{2 Mol. Anilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4''\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Aethylendiphenyldiamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4''\\ C_2H_4''\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Diäthylendiphenyldiamin.}}$$

Bei der Einwirkung dieser Halogenverbindungen zweiwerthiger Alkoholradicale auf Anilin entstehen, ähnlich wie bei der Einwirkung von Halogenverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale, zuerst durch

directe Addition die brom- oder chlorwasserstoffsauren Salze der beiden Basen, aus welchen durch Zersetzung mit Kali die freien Basen dargestellt werden können, z. B.:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_2H_4Br_2}_{\text{Aethylenbromid}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2(HBr)_2}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylendiphenyldiamin.}}$$

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{2(C_2H_4Br_2)}_{\text{Aethylenbromid}} = 2HBr + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\}N_2(HBr)_2}_{\text{Bromwasserstoffsaures Diäthylendiphenyldiamin.}}$$

Beide Basen sind zweisäurig, sie verbinden sich mit 2 Aequivalenten Säure zu neutralen Salzen.

In dem Aethylendiphenyldiamin können die beiden Wasserstoffatome des Ammoniaks noch durch zwei einwerthige oder ein zweiwerthiges Radical ersetzt werden.

Es entstehen auf diese Weise Ammoniakbasen, welche ihrerseits noch die Fähigkeit besitzen, ähnlich den tertiären Aminen sich mit einem Molecül der Jodverbindungen eines einwerthigen Alkoholradicals zu Jodiden von nicht flüchtigen Ammoniumbasen zu vereinigen. Letztere werden durch Einwirkung von Kali aus ihren Jodverbindungen gewonnen. Es muss hierbei hervorgehoben werden, dass sich die tertiäre Ammoniakbase, wie man nach dem Charakter derselben als zweisäurige Base erwarten sollte, nicht mit zwei Molecülen Jodmethyl etc. verbindet, sondern nur ein Molecül aufnimmt.

Methylendiphenyldiamin[1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\CH_2''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$.

Durch Einwirkung von Methylenjodid auf Anilin bei höherer Temperatur entsteht eine Krystallmasse, aus welcher die freie Base als dickflüssige Materie, welche nicht zur Krystallisation zu bringen ist, erhalten werden kann. Die Zusammensetzung derselben wurde nur durch die Analyse des schwefelsauren Salzes, welches aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol als schwach krystallinischer Niederschlag gefällt ward, festgestellt. Alle anderen Salze sind nicht in krystallinischem Zustande zu erhalten.

[1]) J. Lermontoff, Berl. chem. Ges. 7, 1252.

Aethylendiphenyldiamin[1]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$.

Dasselbe ist eine krystallinische Masse, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 59°.

Darstellung. Beim Vermischen von Bromäthylen (1 Vol.) mit einem grossen Ueberschuss von Anilin (4 Vol.) entsteht sehr schnell eine Krystallmasse, aus welcher durch Wasser eine grosse Menge von bromwasserstoffsaurem Anilin ausgezogen werden kann, während eine braune harzige Substanz ungelöst bleibt, welche nach und nach unvollkommen krystallinisch wird. Dieselbe wird mit Salzsäure behandelt und das salzsaure Salz am besten durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in reinem Zustand erhalten. Die wässerige Lösung desselben giebt durch Zersetzung mit Kali die freie Base in Gestalt eines bald krystallisirenden Oels.

Die Bildung des Aethylendiphenylamins erfolgt, wie bereits angeführt wurde, analog der Entstehung des Aethylanilins, in der Weise, dass zuerst das bromwasserstoffsaure Salz der Base gebildet wird, welches dann durch Einwirkung von Kali in die freie Base und Bromkalium zerlegt wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_4\end{matrix}\right\}N_2Br_2}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylendiphenyldiamin.}} + \underbrace{2\,KOH}_{\text{Kali}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Aethylendiphenyldiamin.}} + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_4\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, ist krystallinisch. Mit Platinchlorid entsteht aus demselben das salzsaure Aethylendiphenyldiamin-Platinchlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ C_2H_4\\ H_4\end{matrix}\right\}N_2Cl_2\,.\,PtCl_4$.

Wird die Base mit Aethylenbromid behandelt, so entsteht das unten beschriebene Diäthylendiphenyldiamin.

Diäthyläthylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$.

Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Aethylendiphenyldiamin mit Jodmethyl auf 100°.

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1858, 352. 1859, 335.

Durch Zersetzung mit Kali liefert dasselbe die freie Base in Krystallen, welche bei 70° schmelzen.

Die Jodverbindung, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2J_2$, bildet gut ausgebildete Prismen, welche wenig in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich sind.

Das chlorwasserstoffsaure Diäthyläthylendiphenyldiamin-Platinchlorid, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in Nadeln.

Diäthylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (C_2H_4)_2\end{matrix}\right\} N_2$.

Das Diäthylendiphenyldiamin bildet schneeweisse perlmutterglänzende Nadeln, welche bei 148° schmelzen und bei 300° unter Zersetzung sieden. Dieselben sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem und leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether. Die Verbindung ist geruch- und geschmacklos.

Die Entstehung dieser Base durch Einwirkung von Bromäthylen auf Aethylendiphenyldiamin wurde bereits bei diesem erwähnt. Sie entsteht ferner durch Erhitzen von 1 Vol. Bromäthylen mit 2 Vol. Anilin. Zur Darstellung wird dieses Gemisch etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die entstandene Krystallmasse, welche ausser bromwasserstoffsaurem Anilin noch drei andere Basen, unter diesen Diäthylendiphenyldiamin als Hauptproduct, enthält, durch starkes Kali zersetzt. Die abgeschiedenen Basen werden zunächst mit Wasser destillirt, um das Anilin zu entfernen, und der Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt. Die eine der drei Basen bleibt dabei als weisses Pulver zurück. Das Diäthylendiphenyldiamin scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in Krystallen ab, während die dritte Base, welche auch in kaltem Alkohol leicht löslich ist, in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Die Salze des Diäthylendiphenyldiamins können zum Theil in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden.

Das salzsaure Diäthylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (C_2H_4)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, bildet mit Gold- und Platinchlorid gelbe Niederschläge.

Das Diäthylendiphenyldiamin verbindet sich nicht mehr mit der Halogenverbindung eines zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradicals; sie bleibt selbst beim Erhitzen mit Bromäthylen auf 150° unverändert. Sie nimmt dagegen die Jodverbindungen der einwerthigen Kohlenwasserstoff-

radicale auf und verbindet sich z. B. mit Jodmethyl und Jodäthyl zu Jodiden von Ammoniumbasen, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\\CH_3\end{matrix}\right\} N_2J$ oder $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\} N_2J$.

Die Methylverbindung, welche durch Destillation mit Wasser von Jodmethyl befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird, ist ein krystallinisches gelbliches Pulver, welches ohne Zersetzung bei 100^0 getrocknet werden kann. Mit Silberoxyd liefert sie ein stark alkalisches Hydrat, welches den organischen Ammoniumhydraten gleicht und jedenfalls Methyldiäthylendiphenyldiaminammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\\CH_3\end{matrix}\right\} N_2OH$, ist.

Die Lösung giebt mit Salzsäure und Platinchlorid ein amorphes Doppelsalz.

Die der Methylverbindung entsprechende Aethylverbindung krystallisirt in gelblich weissen Nadeln, welche bei 100^0 schmelzen. Die Substanz liefert mit Silberoxyd ebenfalls eine basische Verbindung, welche sich gegen Salzsäure und Platinchlorid wie die vorige verhält.

Anilinderivate mit Aldehydradicalen.

Bei der Einwirkung der den fetten oder aromatischen Säuren entsprechenden Aldehyde auf Anilin entsteht Wasser und das zweiwerthige Aldehydradical tritt ein- oder zweimal an Stelle von Wasserstoff in zwei Molecülen Anilin ein, indem Verbindungen entstehen, welche den eben beschriebenen analog sind:

$$\underbrace{C_2H_4O}_{\text{Acetaldehyd}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N\right)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Aethylidendiphenyldiamin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

$$\underbrace{2\,(C_2H_4O)}_{\text{Acetaldehyd}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N\right)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Diäthylidendiphenyldiamin}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin entstehenden Verbindungen sind isomer mit den Aethylenbasen, und ist ihre Isomerie, wie beim Aethylenoxyd und Aldehyd in der verschiedenen Constitution des zweiwerthigen Radicals, C_2H_4'', begründet. Die meisten der hierhergehörigen Verbindungen wurden von Schiff[1]) entdeckt und untersucht.

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 3, 342. Ebend. 140, 92.

Ausser den mit Acetaldehyd entstehenden Körpern, sind durch Einwirkung von Valeraldehyd, Oenanthol, Acrolëin, Benzaldehyd, Zimmtaldehyd und Cuminaldehyd auf Anilin ähnliche Substanzen dargestellt, und auch durch Behandlung von substituirten Anilinen, z. B. Aethyl- und Allylanilin, substituirte Basen erhalten worden.

In neuester Zeit ist von Wallach [1]) durch Einwirkung von Anilin auf Chloral ein chlorhaltiger Abkömmling dieser Körperklasse dargestellt worden, welcher als ein Aethylidendiphenyldiamin zu betrachten ist, in welchem 3 Atome Wasserstoff des Aethylidens durch Chlor ersetzt sind. Die Bildung dieser Substanz wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{CCl_3COH}_{\text{Chloral}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N\right)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)'_2\\(CCl_3H)''\\H_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Trichloräthyliden-diphenyldiamin.}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Im Anschluss an diese Aldehydverbindungen soll auch die von Stenhouse durch Einwirkung von Furfurol (dem Aldehyd der Schleimsäure) auf Anilin entstehende Base beschrieben werden. Die aus aromatischen Aldehyden entstehenden Verbindungen werden später abgehandelt.

Aethylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$.

Die Base entsteht, wie bereits angeführt, neben Diäthylidendiphenyldiamin bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin. Die beiden Substanzen wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit aufeinander ein, indem sich unter Wasserabscheidung eine dicke, aromatisch riechende Flüssigkeit bildet. Zur Darstellung der beiden Basen wird das Gemisch (Anilin im Ueberschuss) in einer zugeschmolzenen Röhre einige Wochen sich selbst überlassen und schliesslich auf 100^0 erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhre wird zunächst das gebildete Wasser entfernt, das entstandene dicke Oel durch Waschen mit verdünnter Essigsäure vom Anilin befreit und die zurückbleibende harzartige Masse in geschmolzenem Zustande über Chlorcalcium getrocknet. Die so getrocknete Substanz wird mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt, die Lösung nach dem Filtriren eingedampft und der violett gefärbte glänzende und klebrige Rückstand zur Trennung der beiden Basen mit Alkohol erwärmt. Der grösste Theil des Aethylidendiphenyldiamins bleibt ungelöst, ein anderer krystallisirt beim Erkalten aus, während das Diäthylidendiphenyldiamin gelöst bleibt.

[1]) Wallach, Berl. chem. Ges. 5, 251.

Das Aethylidendiphenyldiamin wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in gelb gefärbten kugligen Aggregaten erhalten.

Dasselbe verbindet sich nicht mit schwachen Säuren. Mit stärkeren, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure bildet es leicht lösliche, nicht krystallisirbare Salze. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein gelber, flockig krystallinischer Niederschlag, welchem die Formel:

$$\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_3\end{matrix}\right\} N_2Cl\right)_2 . HgCl_2$$

zukommt.

Das Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_3\end{matrix}\right\} N_2Cl\right)_2 . PtCl_4$, ist ebenfalls ein gelbrother krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und etwas löslich in Alkohol.

Trichloräthylidendiphenyldiamin[1]: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5')_2\\ (CHCl_3'')\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$.

Der Körper entsteht durch Einwirkung von Chloral auf Anilin. Zur Darstellung werden die beiden Substanzen, welche sehr heftig auf einander reagiren, in der Kälte zusammengebracht; die Masse wird vor dem Erkalten mit einer geringen Menge Alkohol versetzt und das krystallinisch erstarrte Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Trichloräthylidendiphenyldiamin wird aus Alkohol in Krystalldrusen erhalten, aus Aetheralkohol in Prismen, welche schwach gelblich gefärbt sind. Der Körper schmilzt bei 100 bis 101°, zersetzt sich jedoch schon durch längeres Erwärmen bei dieser Temperatur. Bei 150° findet vollständige Zersetzung unter Abscheidung von Kohle statt. Er ist unlöslich in Wasser und wird beim Kochen mit demselben unter penetrantem, an Cyanphenyl erinnernden Geruch zersetzt. Er ist sehr unbeständig in Berührung mit Säuren und wird auch von wässerigen Alkalien zerlegt. Mit alkoholischem Kali entsteht ebenfalls der Geruch nach Cyanphenyl.

Diäthylidendiphenyldiamin: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (C_2H_4)_2\end{matrix}\right\} N_2$.

Dasselbe bildet auf dem oben beschriebenen Wege dargestellt, und nach wiederholtem Lösen in Alkohol, eine rothe harzige und unkrystal-

[1]) Wallach, Berl. chem. Ges. 5, 251.

linische Masse. Der Körper zeigt gegen Säuren dasselbe Verhalten wie die vorige Verbindung.

Der durch Quecksilberchlorid entstehende Niederschlag,

$$\left(\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\end{matrix}\right\} N_2Cl\Big)_2 . HgCl_2,$$

ist amorph, während die Platinverbindung, $\left(\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\\H\end{matrix}\right\} N_2Cl\Big)_2 . PtCl_4$, in krystallinischer Form erhalten wird.

Das Diäthylidendiphenyldiamin entsteht auch durch Einwirkung von Anilin auf Aethylidenoxychlorid:

$$\underbrace{(C_2H_4)_2Cl_2O}_{\text{Aethyliden-oxychlorid}} + \underbrace{4\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N\Big)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\end{matrix}\Big\} N_2}_{\text{Diäthylidendiphenyl-diamin}} + \underbrace{2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\} NCl\Big)}_{\text{Salzsaures Anilin.}} + H_2O$$

Diamylidendiphenyldiamin: $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_5H_{10})_2\end{matrix}\Big\} N_2$.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Valeraldehyd auf Anilin und ist ein gelbes bitter schmeckendes Oel, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Dasselbe verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Platinchlorid.

Dioenanthylidendiphenyldiamin, Diheptyliden-diphenyldiamin: $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_7H_{14})_2\end{matrix}\Big\} N_2$.

Die Substanz ist der vorigen sehr ähnlich und entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Oenanthol. Man erhält sie als gelbes Oel, welches theilweise ohne Zersetzung destillirt werden kann und keine basischen Eigenschaften besitzt.

Durch Einwirkung von Oenanthol auf Allylanilin und Aethylanilin sind von Schiff den vorigen ähnliche Verbindungen, des Oenanthyliden-diallyldiphenylamin, $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_7H_{14}\\(C_3H_5)_2\end{matrix}\Bigg\} N_2$, und Oenanthylidendiäthyldiphenyl-diamin, $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_7H_{14}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\Bigg\} N_2$, dargestellt worden.

Furfuranilin [1]), $C_{17}H_{18}N_2O_2$.

Dasselbe bildet eine blassbraune glänzende Masse, welche in ihrem Aussehen dem Stocklack gleicht und wie dieser in weichem Zustande in Fäden ausgezogen werden kann. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird die Base der Luft ausgesetzt oder mit Alkohol gekocht, so zersetzt sie sich und liefert dann keine krystallisirbaren Salze mehr. Zur Darstellung wird salzsaures oder salpetersaures Furfuranilin mit Wasser, unter Zusatz von starkem wässerigem Ammoniak, zu einem Teig angerührt, bis die Purpurfarbe der Mischung in ein blasses Braun übergegangen ist, darauf warmes Wasser zugefügt und die abgeschiedene Base, welche weich und plastisch ist, zur Entfernung der Ammoniaksalze wiederholt mit warmem Wasser behandelt. Die Salze des Furfuranilins krystallisiren gut.

Chlorwasserstoffsaures Furfuranilin. Um das Salz darzustellen, werden 46 Thle. Anilin und 65 Thle. chlorwasserstoffsaures Anilin in 400 Thlen. warmen Alkohol gelöst und dann 48 Thle. Furfurol, gelöst in 400 Thlen. Alkohol, zugesetzt. Die nach dem Erkalten der Lösungen erstarrte Krystallmasse von chlorwasserstoffsaurem Furfuranilin wird auf einem Luftpumpenfilter von der Mutterlauge befreit, mit wenig Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das auf diese Weise erhaltene Salz bildet kleine purpurfarbene Nadeln, welche an trockner Luft bei Abschluss des Lichtes beständig sind. Beim Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien werden sie zersetzt. Das salpetersaure Salz, aus salpetersaurem Anilin, analog der chlorwasserstoffsauren Verbindung dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln. Das schwefelsaure Furfuranilin bildet ebenfalls purpurfarbige Nadeln.

Anilinderivate mit dreiwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen.

Treten dreiwerthige Kohlenwasserstoffradicale an Stelle des Ammoniakwasserstoffs in das Anilin ein, so werden zwei Molecüle desselben in der Weise durch das dreiwerthige Radical vereinigt, dass dasselbe in dem einen Molecül ein Atom, in dem anderen zwei Atome Wasserstoff ersetzt, und eine Verbindung von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\R'''\\H\end{matrix}\right\}N_2$ bildet.

Die einfachste dieser Verbindungen wird durch Einwirkung von Chloroform, $CHCl_3$, welches als die Chlorverbindung des dreiwerthigen Radicals Methin, $(CH)'''$, betrachtet werden kann, auf Anilin erhalten, und ist die Entstehung desselben nach folgender Gleichung leicht verständlich:

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **156**, 197.

$$4\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + CHCl_3 \quad \left.\begin{matrix}(C_6H_5)^2\\(CH)'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2Cl + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$$

Anilin — Chloroform — Salzsaures Methenyldiphenyldiamin — Salzsaures Anilin.

Diese Verbindung wurde von Hofmann im Jahre 1858 dargestellt und zuerst von ihm als Formyldiphenyldiamin beschrieben, eine Bezeichnung, welche später in Methenyldiphenyldiamin umgeändert wurde.

Eine andere Reaction, durch welche das Methenyldiphenyldiamin dargestellt werden kann, und welche auch erlaubt, die dem Methin, $(CH)'''$, homologen dreiwerthigen Kohlenwasserstoffradicale in das Anilin einzuführen, besteht darin, dass die Anilide der einbasischen Säuren (s. diese) mit Anilin und Dreifach-Chlorphosphor, behandelt werden. Aus einem Gemenge von Formanilid, Anilin und Dreifach-Chlorphosphor entsteht auf diese Weise Methenyldiphenyldiamin, wie folgende Gleichung zeigt:

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(COH)\\H\end{matrix}\right\}N\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + PCl_3 = 3\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(CH'')'\\H\end{matrix}\right\}N_2\right)$$

Formanilid — Anilin — Methenyldiphenyldiamin

$$+ PO_3H_3 + 3HCl$$

Phosphorige Säure.

Wird statt des Formanilids die Anilinverbindung einer mit der Ameisensäure homologen Säure angewandt, z. B. Acetanilid, so entsteht Aethenyldiphenyldiamin u. s. w.:

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_3O)\\H\end{matrix}\right\}N\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + PCl_3 = 3\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_3)'''\\H\end{matrix}\right\}N_2\right)$$

Acetanilid — Anilin — Aethenyldiphenyldiamin.

$$+ PO_3H_3 + 3HCl.$$

Hofmann, dem wir diese Reaction verdanken, hat ausser dem Aethenyldiphenyldiamin noch das der Valeriansäure entsprechende Quintenyldiphenyldiamin dargestellt.

In neuster Zeit hat Lippmann [1]) gezeigt, dass das Aethenyldiphenyldiamin ebenfalls durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Acetanilid entsteht, und gleichzeitig sind von Wallach [2]) Versuche veröffentlicht, welche einen Einblick in den Mechanismus dieser, wie auch der Hofmann'schen Reaction gestatten. Nach Wallach wird bei der

[1]) Lippmann, Berl. chem. Ges. **7**, 541. [2]) Wallach, Berl. chem. Ges. **8**, 1575. Wallach und Hofmann, Berl. chem. Ges. **8**, 1567.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf ein Anilid, z. B. Acetanilid $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N$, zunächst der Sauerstoff des Säureradicals durch zwei Atome Chlor ersetzt, indem neben Phosphoroxychlorid eine Verbindung von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3Cl_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ entsteht. Dieser leicht zersetzliche Körper zerfällt sogleich in Salzsäure und eine neue chlorhaltige Base, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3Cl \end{matrix}\right\} N$, welche mit 2 Mol. Anilin das Aethenyldiphenyldiamin neben salzsaurem Anilin liefert, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3Cl \end{matrix}\right\} N + 2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl.$$

Wahrscheinlich beruht die Bildung von Aethenyldiphenyldiamin bei der Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf ein Gemenge von Anilid und Anilin auf einer ähnlichen Reaction, indem zunächst aus dem Anilid eine chlorhaltige Base entsteht, welche sich dann mit Anilin in der eben erwähnten Weise umsetzt. Die Entstehung von Aethenyldiphenyldiamin aus Fünffachchlorphosphor und Acetanilid ist in der Weise zu erklären, dass die anfangs gebildete chlorhaltige Base mit überschüssigem Acetanilid nach folgender Gleichung umgesetzt wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3Cl \end{matrix}\right\} N}_{\text{Chlorhaltige Base}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Acetanilid}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Aethenyldiphenyl-diamin}} + \underbrace{C_2H_3OCl}_{\text{Acetylchlorid.}}$$

Alle diese Substanzen verhalten sich wie einsäurige Basen; sie vereinigen sich also mit 1 Mol. Säure zu salzartigen Verbindungen, welche gut krystallisiren. Mit Wasser zerfallen sie in Anilin und das Anilid, welches zu ihrer Bildung gedient hat.

Das eine Atom Ammoniakwasserstoff in derselben kann noch durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt werden.

Aus dem Aethenyldiphenyldiamin entsteht auf diese Weise das Aethyläthenyldiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ (C_2H_3)''' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N_2$. Dieses zeigt seinerseits das Verhalten einer tertiären Base, indem es bei Einwirkung von Jodmethyl sich mit diesem zu dem Jodür einer Ammoniumbase, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_2H_3''' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N_2JC_3H_3$,

verbindet, welche mit Silberoxyd in das Methyläthyläthenyldiphenylamin-ammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3'''\\ C_2H_5\\ CH_3\end{matrix}\right\}N_2OH$, übergeführt wird.

$$\text{Methenyldiphenyldiamin:}\quad \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ CH'''\\ H\end{matrix}\right\}N_2.$$

Das Methenyldiphenyldiamin [1]) krystallisirt aus heissem Alkohol oder Benzol in langen farblosen, theïnähnlichen Nadeln, welche bei 135° bis 136° schmelzen. Von Wasser und kaltem Alkohol wird der Körper wenig gelöst.

Das Methenyldiphenyldiamin entsteht, wie bereits angeführt, durch Einwirkung von Chloroform auf Anilin und durch Behandlung von Formanilid und Anilin mit Dreifach-Chlorphosphor. Es bildet sich ausserdem durch Erhitzen von Anilin mit Orthoameisensäureäther im geschlossenen Rohr oder mit Ameisensäure [2]) am Rückflusskühler und durch Einwirkung von Anilin auf Isocyanphenyl [3]):

I.

$$\underbrace{HCOOH}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ CH'''\\ H\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Methenyldiphenyldiamin}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

II.

$$\underbrace{CH(OC_2H_5)}_{\text{Orthoameisensäureäther}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ CH'''\\ H\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Methenyldiphenyldiamin}} + \underbrace{3C_2H_5OH}_{\text{Alkohol.}}$$

III.

$$\underbrace{C_6H_5NC}_{\text{Isocyanphenyl}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (CH)'''\\ H\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Methenyldiphenyldiamin.}}$$

Zur Darstellung aus Chloroform wird dasselbe, mit Anilin gemengt, 12 Stunden auf 180° bis 190° erhitzt, die hierbei entstandene harte

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1858, 354. Zeitschr. f. Chem. 1866, 161.
[2]) Weith, Berl. chem. Ges. 9, 455. [3]) Weith, Berl. chem. Ges. 6, 213.

braune Krystallmasse, ein Gemenge von salzsaurem Anilin und der neuen Base, wird zur Entfernung des ersteren so lange mit Wasser gewaschen, bis aus dem Waschwasser durch Kali keine öligen Tropfen von Anilin, sondern feste Krystallblättchen abgeschieden werden. Der Rückstand wird alsdann in warmem Wasser gelöst, die Base mit Kali gefällt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Methenyldiphenyldiamin bildet mit den meisten Säuren krystallinische Salze, welche jedoch nicht sehr beständig sind, und aus welchen durch Alkalien die freie Base ausgefällt wird. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ CH'''\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl$, krystallisirt in Nadeln und bildet ein krystallinisches Platindoppelsalz.

Aethenyldiphenyldiamin: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (C_2H_3)'''\\ H\end{matrix}\right\} N_2$.

Das Aethenyldiphenyldiamin bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne weisse Nadeln, welche bei 131⁰ bis 132⁰ schmelzen [1], und bei hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig sind. Dieselben sind kaum löslich in Wasser, schwierig in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem, in Aether und Säuren. Mit Brom entsteht aus der Base das Bromäthenyldiphenyldiamin, welches schwierig in breiten Blättern krystallisirt. Durch rauchende Salpetersäure wird eine Nitroverbindung der Base erzeugt.

Das Aethenyldiphenyldiamin kann auf sehr verschiedenen Wegen erhalten werden, welche jedoch fast alle darauf hinaus laufen, dass Dreifach-Chlorphosphor auf ein Gemenge von Anilin und Acetanilid einwirkt. Das Acetanilid kann entweder fertig gebildet mit dem Anilin gemischt der Einwirkung des Phosphorchlorids ausgesetzt werden, oder es können dem Anilin Substanzen zugesetzt werden, welche die Bildung des Anilids ermöglichen, z. B. Essigsäure oder Acetylchlorid.

Zur Darstellung des Aethenyldiphenyldiamins wird am besten eine vorher abgekühlte Mischung von 3 Theilen Anilin mit 1 Theile Essigsäure allmälig mit Dreifach-Chlorphosphor versetzt und die zähe Flüssigkeit ein Paar Stunden auf 160⁰ erhitzt. Nach dem Erkalten wird die hellbraune harte Harzmasse mit heissem Wasser behandelt, die Lösung von den geringen Spuren Substanz, welche zurückbleiben, durch Filtration getrennt und die Base mit Kali aus dem Filtrat gefällt. Dieselbe wird durch Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustand erhalten.

[1] Biedermann, Dt. chem. Ges. 7, 539. Lippmann, ibid. 7, 541.

Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3'''\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2Cl\right)_2 . PtCl_4$. Besonders charakteristisch ist das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3'''\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2NO_3$, welches sich zuerst ölartig ausscheidet, aber bald krystallinisch erstarrt.

Wird das Aethenyldiphenyldiamin mit Jodäthyl erhitzt, so bildet sich das schön krystallisirende Jodid des Aethyläthenyldiphenyldiamins, aus welchem die freie Base, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3'''\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N_2$, durch Natronlauge als dickes neutrales Oel abgeschieden wird.

Jodmethyl, aber nicht Jodäthyl, kann mit derselben zu einem krystallisirenden Jodid vereinigt werden, aus welchem durch Silberoxyd das Hydrat einer anderen Base Methyläthyläthenyldiphenylammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3'''\\ C_2H_5\\ CH_3\end{matrix}\right\}N_2OH$, als stark ammoniakalische Flüssigkeit abgeschieden wird. Das Chlorid einer dieser Base analogen Verbindung, des Aethenyldimethyldiphenylammoniumoxydhydrats, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3'''\\ (CH_3)_2\end{matrix}\right\}N_2OH$, entsteht durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf ein Gemenge von Essigsäure und Methylanilin.

Quintenyldiphenyldiamin: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_5H_9'''\\ H\end{matrix}\right\}N_2$.

Das salzsaure Salz der Base bildet sich bei der Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Valeriansäure und Anilin. Die freie Base wird in Krystallen erhalten, welche bei 111° schmelzen, schwer löslich in Wasser und leicht löslich in heissem Alkohol sind.

Cyanhaltige Derivate des Anilins.

Cyananilin: $(C_6H_5NH_2)_2(CN)_2$.

Das Cyananilin [1]) wurde von Hofmann entdeckt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen silberglänzenden Flittern, welche vollkom-

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **66**, 129, ibid. **73**, 180. Jahresber. d. Chem. 1849, 362.

men geruch- und geschmacklos sind. Dieselben lassen sich nicht unzersetzt destilliren, sie schmelzen zwischen 110° und 120° zu einem gelben Oel, welches schwerer als Wasser ist und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Die Base ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, fetten und ätherischen Oelen, und ganz unlöslich in Wasser.

Zur Darstellung des Cyananilins wird in eine Lösung von Anilin in 5 bis 6 Thln. Alkohol trocknes Cyangas geleitet, bis dieselbe stark danach riecht. Es setzen sich roth gefärbte Krystalle der Base ab, welche ein- oder zweimal mit Alkohol gewaschen und dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst werden. Der grösste Theil der rothen Substanz bleibt zurück und die freie Base kann aus der gelben Lösung mittelst Ammoniak als schwach gelber mehlartiger Niederschlag gefällt werden, welcher durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol gereinigt wird.

Wird das Cyananilin über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so bräunt es sich und verkohlt, während Anilin und Cyanammonium entweichen. Mit Brom entsteht, nachdem wahrscheinlich die Bildung von Tribromcyananilin vorhergegangen, Tribromanilin. Wässeriges und alkoholisches Kali wirken nicht auf Cyananilin ein; beim Schmelzen mit Kali entwickelt sich Ammoniak, Anilin und Wasserstoff. Merkwürdig ist das Verhalten der Base zu verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Wird die Lösung des Cyananilins in Salzsäure eingedampft, so sind in dem Rückstand Chlorammonium, salzsaures Anilin, Oxamid, Phenyloxamid und Diphenyloxamid enthalten. In concentrirter Schwefelsäure ist Cyananilin mit violetter Farbe löslich; beim Erwärmen der Lösung entsteht Kohlensäure und Kohlenoxyd (bei stärkerem Erhitzen auch schweflige Säure), und der Rückstand enthält Sulfanilsäure und schwefelsaures Ammoniak.

Das Cyananilin besitzt ausgeprägt basische Eigenschaften und verbindet sich mit vielen Säuren zu Salzen. Dieselben zersetzen sich in wässeriger Lösung und müssen daher aus ihren Lösungen rasch in feste Form übergeführt werden. Chlorwasserstoffsaures Cyananilin:

$$(C_{14}H_{14}N_4)\ 2\ HCl.$$

Zur Darstellung desselben löst man Cyananilin in siedender verdünnter Salzsäure und versetzt die heiss filtrirte Lösung mit rauchender Salzsäure, worauf sich nach einigen Augenblicken reichliche Mengen des krystallinischen Salzes absetzen, welche zur Reinigung zuerst mit Salzsäure, dann mit Aether gewaschen werden. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung hat einen süssen Geschmack und zersetzt sich beim Eindampfen in der oben angegebenen Weise, während das trockne Salz beständig ist. Chlorwasserstoffsaures Cyananilin-Goldchlorid: $(C_{14}H_{14}N_4)\ 2\ HCl\ .\ 2\ AuCl_3$, wird beim Vermischen der Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid als orangegelber Niederschlag erhalten, welcher in Aether löslich ist. Chlorwasserstoffsaures Cyananilin-Platinchlorid: $(C_{14}H_{14}N_4)\ 2\ HCl\ .\ PtCl_4$, bil-

det sich bei Zusatz von Platinchlorid zu einer mässig concentrirten Lösung von Cyananilin in Salzsäure und krystallisirt beim Erkalten in schönen orangegelben Nadeln, welche in Wasser und Alkohol löslich sind, jedoch nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können. Bromwasserstoffsaures Cyananilin: $(C_{14}H_{14}N_4)\,2\,HBr$, wird wie das chlorwasserstoffsaure Salz dargestellt, welchem es sehr ähnlich ist. Jodwasserstoffsaures Cyananilin ist den beiden vorigen Salzen sehr ähnlich, zersetzt sich jedoch an der Luft schon nach einigen Augenblicken unter Abscheidung von Jod. Salpetersaures Cyananilin: $(C_{14}H_{14}N_4)\,2\,NO_3H$, wird durch Auflösen der freien Base in siedender verdünnter Salpetersäure dargestellt und schiesst beim Abkühlen dieser Lösung in langen weissen Nadeln an, welche ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können. Das Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol und Aether. Mit salpetersaurem Silber giebt es ein Doppelsalz.

Phenylcyanamid, Cyananilid: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N$.

Das Phenylcyanamid krystallisirt aus Aether in zolllangen, concentrisch vereinigten Nadeln, welche bei 36° bis 37° schmelzen und, einmal geschmolzen, schwer wieder erstarren. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser.

Das Phenylcyanamid entsteht durch Einwirkung von Chlorcyan [1]) auf eine ätherische Lösung von Anilin, und kann ebenfalls durch Entschweflung von Phenylsulfoharnstoff [2]) dargestellt werden, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{CNCl}_{\text{Chlorcyan}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Phenylcyanamid}} + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$$

$$\underbrace{CS\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Phenylsulfoharnstoff.}} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N + H_2S$$

Zu seiner Darstellung wird trocknes Chlorcyan im Ueberschuss in eine kalt gehaltene ätherische Lösung von ganz reinem, am besten frisch destillirtem Anilin geleitet. Die vom salzsauren Anilin abfiltrirte Lösung liefert die Substanz nach dem Abdunsten des Aethers und Umkrystallisiren aus Alkohol in vollkommen reinem Zustand. Bisweilen erhält man

[1]) Cahours und Cloez, Ann. Chem. Pharm. 90, 91. [2]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 3, 267.

die Verbindung zuerst als eine colophoniumartige Masse, welche allmälig krystallinisch erstarrt. Zur Darstellung des Cyananilids aus Phenylsulfoharnstoff wird dieser in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd erwärmt, nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und die zurückbleibende spröde colophoniumartige Masse durch Lösen in Alkohol und längeres gelindes Erwärmen der Lösung in Krystallen erhalten.

Das Cyananilid zeigt keine basischen Eigenschaften. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung entsteht salzsaures Diphenylguanidin.

Das Phenylcyanamid geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter beim Schmelzen auf dem Wasserbade in das polymere Triphenylmelamin, $C_3H_3(C_6H_5)_3N_6$, über. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in pyramidal abgegrenzten Prismen, welche bei 162° bis 163° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser schwer löslich, in kaltem Wasser unlöslich. Wird die alkoholische, mit Salzsäure versetzte Lösung längere Zeit im Sieden erhalten, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von cyanursaurem Phenyl aus. Das gelbe Platindoppelsalz, $C_3H_3(C_6H_5)_3N_6(HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt gut.

$$\text{Diphenylcyanamid: } \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ CN \end{matrix}\right\} N.$$

Das Diphenylcyanamid, durch Einleiten von Chlorcyan [1] in Diphenylamin, welches auf 250° erhitzt ist, erhalten, bildet wohl ausgebildete, lebhaft glänzende, stumpfe Rhomboëder, welche bei 292° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser und werden auch von Alkohol, Aether, Benzol etc. nur spurenweise aufgenommen. In heissem Terpentinöl ist die Verbindung etwas löslich und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen. Bei hoher Temperatur wird sie zersetzt, indem Kohle und Benzonitril entstehen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit prächtig jodvioletter Färbung auf.

Das hier beschriebene Diphenylcyanamid ist ein Polymeres des gewöhnlichen nicht bekannten Diphenylcyanamids. Seine Moleculargrösse ist nicht festgestellt; wahrscheinlich besitzt es eine dem Triphenylmelamin analoge Constitution.

[1]) Weith, Berl. chem. Ges. 7, 848.

Toluidin, Amidotoluol, Tolylamin.

Zusammensetzung: $C_7H_9N = \left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ oder $C_6H_4 \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$.

Das Toluidin existirt in drei isomeren Modificationen, welche sämmtlich gut untersucht sind. Die am längsten bekannte dieser Verbindungen ist das Paratoluidin, welches im Jahre 1845 von Hofmann und Muspratt [1]) durch Reduction von Nitrotoluol dargestellt wurde. Im Jahre 1868 zeigte Rosenstiehl [2]), dass in dem Toluidin des Handels ausser dem Paratoluidin noch eine mit diesem isomere Base, das Orthotoluidin, enthalten sei, welche er unter dem Namen Pseudotoluidin beschrieb, und zwei Jahre später stellten Beilstein und Kuhlberg [3]) die dritte isomere Verbindung, das Metatoluidin, dar.

Sämmtliche Toluidine sind in ihrem chemischen Verhalten dem Anilin ausserordentlich ähnlich und liefern Abkömmlinge, welche in analoger Weise wie diejenigen des Anilins dargestellt werden können.

Durch Einwirkung von Brom, Chlor, Salpetersäure und Schwefel entstehen Substitutionsproducte des Toluidins. Halogenderivate der ein- und zweiwerthigen Alkohole, Aldehyde, Säurechloride etc., erzeugen dem Anilin analoge Verbindungen, ebenso Cyan, welches Cyantoluidin und Chlorcyan, welches Tolylguanidin bildet. Mit salpetriger Säure entstehen, je nach den Bedingungen des Versuchs, Diazokörper oder Kressole.

Ein Gemenge von Toluidin (sowohl Ortho- wie Paratoluidin) und Anilin giebt bei der Einwirkung verschiedenartiger oxydirender Mittel schöne rothe Farbstoffe (siehe Anilinfarben).

Orthotoluidin (Pseudotoluidin).

Eigenschaften. Das Orthotoluidin [4]) ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 197^0 unzersetzt siedet und bei — 20^0 noch nicht erstarrt. Sein specif. Gew. ist = 1,0002 bei 16,3^0.

Erkennung. Wird die in Schwefelsäure von der Zusammensetzung $SO_4H_2 + H_2O$ gelöste Base mit etwas Chromsäure, welche in Schwefelsäure derselben Concentration gelöst ist, vermischt, so entsteht eine blaue Färbung, welche durch Wasser in Rothviolett übergeht, während durch Salpetersäure in der schwefelsauren Lösung eine orangegelbe Färbung hervorgebracht wird. Schüttelt man die freie Base mit Aether und Wasser (gleiche Volumina) und etwas Chlorkalklösung, so ist die wässerige Schicht

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 1. [2]) Zeitschr. d. Chem., n. F. 1868, 557 und 666. Compt. rend. 67, 45 u. 398. [3]) Ann. Chem. Pharm. 156, 66. [4]) Rosenstiehl, Jahresber. d. Chem. 1869, 679.

braun, während die ätherische auf Zusatz von Schwefelsäure violett wird. Die Acetylverbindung des Orthotoluidins schmilzt bei 107^0.

Darstellung. Das Orthotoluidin kommt gemengt mit Paratoluidin und Anilin im Toluidin des Handels vor; es entsteht durch Einwirkung von reducirenden Mitteln auf flüssiges Orthonitrotoluol [1]), welches zugleich mit Paranitrotoluol beim Nitriren des Toluols erzeugt wird, und kann ebenfalls durch Reduction des aus festem Parabromtoluol [2]) erhaltenen Nitrobromtoluols und Behandlung des gebildeten Bromtoluidins mit Natriumamalgam dargestellt werden.

Die Base wird ferner, analog der Entstehung des Anilins aus Anthranilsäure, durch Destillation der Paramidotoluylsäure [3]) mit Natronkalk gebildet:

$$C_6H_3NH_2CH_3 \, . \, COOH = \left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CO_2.$$

Nach Angaben von Hübner und Wallach [4]) liefert auch das aus rohem Bromtoluol (Gemenge von Ortho- und Parabromtoluol) erhaltene Bromnitrotoluol bei der successiven Behandlung mit Zinn und Salzsäure und mit Natriumamalgam Orthotoluidin, während nach Rosenstiehl [5]) ein Gemenge von Ortho- und Paratoluidin gebildet wird.

Zur Darstellung des Orthotoluidins aus rohem Toluidin (Gemenge von Ortho- und Paratoluidin [6]) wird dieses zuerst auf 0^0 abgekühlt und mit einigen Tropfen Wasser versetzt, wobei der grösste Theil des Paratoluidins auskrystallisirt. Der flüssig bleibende Theil wird in die oxalsauren Salze übergeführt und letztere mit wasserfreiem Aether ausgezogen. Das oxalsaure Salz des Paratoluidins und etwa vorhandenes Anilin bleiben zurück, während das oxalsaure Orthotoluidin in Lösung geht. Dasselbe wird nach dem Verdunsten des Aethers durch Destillation mit Aetzkali in die freie Base übgergeführt.

Nach einem von Wroblevsky [7]) beschriebenen Verfahren wird das rohe Toluidin mit der äquivalenten Menge starker Essigsäure 14 Stunden erwärmt und das Product der Destillation unterworfen. Es geht zuerst Wasser über, dann Essigsäure und eine grosse Menge von unverändertem Salz, und endlich eine bei 290^0 siedende Substanz. Von dem oberhalb 290^0 überdestillirten Product wurden die am niedrigsten siedenden Antheile mit Alkalien behandelt und die sich abscheidende Base drei Tage mit Eisessig erhitzt. Die allmälig erstarrte Masse besteht aus Orthacettoluidin und kann durch Alkalien zerlegt werden.

Von Bindschedler [8]) ist eine Trennungsmethode beschrieben, welche

1) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **156**, 66. 2) Körner, Berl. chem. Ges. **2**, 219, 559. Rosenstiehl und Nikiforoff, Compt. rend. **69**, 469. Jahresber. d. Chem. 1869, 679. 3) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **156**, 66. 4) Ann. Chem. Pharm. **154**, 300. 5) Jahresber. d. Chem. 1869, 679. 6) Rosenstiehl, Compt. rend. **67**, 45. Jahresber. d. Chem. 1868, 744. 7) Ann. Chem. Pharm. **168**, 162. 8) Berl. chem. Ges. **6**, 448.

auf der verschiedenen Löslichkeit der oxalsauren Salze beider Basen in Wasser beruht, da das oxalsaure Paratoluidin in heissem Wasser leichter löslich ist als das entsprechende Salz der Orthoverbindung.

Salze. Das Orthotoluidin bildet gut krystallisirende Salze[1]) und liefert auch Doppelverbindungen mit Metallsalzen[2]). Chlorwasserstoffsaures Orthotoluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + H_2O$, bildet weisse Krystallschuppen, welche sich leicht färben. Es ist unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether, löslich in Alkohol und Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5° 37,4 Thle. Salpetersaures Orthotoluidin krystallisirt in kleinen weissen Blättchen, welche unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. 100 Thle. Alkohol lösen bei 16,5° 23,5 Thle., 100 Thle. Wasser bei 19,2° 10,01 Thle. Schwefelsaures Orthotoluidin, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2$, bildet kleine Krystalle, welche sich an der Luft bald violett bis grün färben. Es ist unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether. 100 Thle. Alkohol lösen bei 16,5° 23,5 Thle., 100 Thle. Wasser bei 19,2° 10,01 Thle. Oxalsaures Orthotoluidin bildet kleine farblose Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 2,38 Thle. 100 Thle. Alkohol lösen bei 21° 2,68 Thle., 100 Thle. Aether bei 21° 0,65 Thle.

Derivate des Orthotoluidins.

Chlororthotoluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3ClCH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, bildet farblose Krystallblättchen, welche bei 29,5° schmelzen und bei 241° ohne Zersetzung sieden. In Alkohol und Aether sind sie leicht löslich. Die Base entsteht als Nebenproduct, neben Orthotoluidin, bei der Reduction von Orthonitrotoluol mit Zinn und Salzsäure, und ist die Menge derselben um so geringer, je vorsichtiger die Reduction geleitet wird. Sie lässt sich durch fractionirte Destillation von dem hauptsächlich gebildeten Orthotoluidin trennen. Die Salze des Chlororthotoluidins krystallisiren gut. Das chlorwasserstoffsaure Salz bildet weisse prismatische, dünne Täfelchen, welche in Wasser leicht löslich sind.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in schwach röthlich gefärbten, grossen dünnen, viereckigen, gestreiften Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 3,71 Salz.

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **156**, 83.
[2]) Bibanow, Jahresber. von Städel II, 350.

Bromorthotoluidin[1]) (Metabromorthotoluidin): $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird durch Zersetzung von Bromorthacettoluidid, welches durch Einwirkung von Brom auf die Acetylverbindung entsteht, mit alkoholischer Kalilauge dargestellt, und kann ausserdem durch Reduction von Nitrometabromtoluol (Schmelzpunkt 54 bis 55^0) erhalten werden. Es krystallisirt in schönen grossen Octaedern, welche bei 57,5 bis 58,5^0 schmelzen und bei 240^0 ohne Zersetzung sieden. Die Base ist leicht löslich in Alkohol und schwer löslich in Wasser. Durch Elimination der Amidogruppe entsteht Metabromtoluol. Die Salze krystallisiren gut. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt aus Wasser in schönen perlmutterglänzenden Blättchen, welche wie Salmiak sublimiren. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch concentrirte Salzsäure abgeschieden. Es ist löslich in Alkohol. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NNO_3$, krystallisirt aus Wasser in sechsseitigen, pyramidal zugespitzten, häufig abgeplatteten Nadeln, welche bei 183^0 unter Zersetzung schmelzen. Das schwefelsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 O_2SO_2 + 1^1/_2\,H_2O,$$

krystallisirt aus Wasser in schönen perlmutterglänzenden Täfelchen.

Dibromorthotoluidin[2]): $\left.\begin{matrix}C_6H_2Br_2CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Einwirkung von Brom (4 Aeq.) auf Orthotoluidin und krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei 50^0 schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Es vereinigt sich nicht mit Säuren. Mit salpetrigsaurem Aethyläther entsteht aus demselben Dibromtoluol (Schmelzpunkt 42,5^0).

Tribromorthotoluidin[3]): $\left.\begin{matrix}C_6HBr_3CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, setzt sich aus Alkohol oder Aether in schönen weissen, atlasglänzenden Krystallen ab, welche bei 112^0 schmelzen und bei 98 bis 99^0 wieder erstarren. Dieselben können bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt werden, bei raschem Erhitzen werden sie theilweise unter Bromwasserstoffentwickelung zerlegt. Mit Säuren geht der Körper keine Verbindungen ein. Das Tribromorthotoluidin wird auf Zusatz von Brom zu Orthotoluidinsulfosäure sofort abgeschieden, und kann durch Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Verbindung lässt sich auch durch Einwirkung von Brom (3 Mol.) auf eine alkoholische Lö-

[1]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 163. Grete, Ann. Chem. Pharm. **177**, 248. [2]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 187. [3]) Gerver, Ann. Chem. Pharm. **169**, 379.

sung von Orthotoluidin darstellen. Der Schmelzpunkt der so dargestellten Verbindung wurde bei 105 bis 106⁰ gefunden.

Jodorthotoluidin[1], $\left.\begin{matrix} C_6H_3JCH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in nadelförmigen, farblosen Krystallen erhalten. Die Base schmilzt bei 48 bis 49⁰ und siedet bei 273⁰ unter starker Zersetzung. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Zu ihrer Darstellung wird Jodnitrotoluol mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_3JCH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NNO_3$, scheidet sich beim Erkalten der wässerigen heissen Lösung in farblosen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen aus. Beim zu langen Erwärmen der Lösung mit Salpetersäure sind die Krystalle roth. 1000 Thle. Wasser lösen bei 16⁰ 9,5 Thle. dieses Salzes.

Nitroorthotoluidin[2]: $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus Wasser in kleinen citronengelben Nadeln, welche nach dem Trocknen eine filzige Masse bilden. Es schmilzt bei 127 bis 128⁰ und ist in Alkohol leicht löslich.

Zu seiner Darstellung wird Nitroorthacettoluidid, welches durch Eintragen von Orthacettoluidid in Salpetersäure erhalten wird, mit verdünnter Schwefelsäure oder alkoholischer Kalilauge zerlegt. Durch Elimination der Amidogruppe entsteht aus dem Nitroorthotoluidin Metanitrotoluol. Salze bildet die Verbindung nicht.

Paratoluidin.

Eigenschaften. Das Paratoluidin[3]) krystallisirt in grossen farblosen Blättern, welche bei 45⁰ schmelzen und bei 198⁰ sieden (nach Städeler[4]) bei 204 bis 206⁰ bei 730 mm). Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer löslich in Wasser. 285 Thle. Wasser lösen bei 11,5⁰ 1 Thl. Paratoluidin.

Erkennung. Mit Chlorkalk liefert reines Paratoluidin keine Farbenreaction. Die in Schwefelsäure ($SO_4H_2 + H_2O$) gelöste Base giebt mit Chromsäure, welche in Schwefelsäure derselben Concentration gelöst ist, eine gelbliche Färbung. Wird zur Lösung der Base in Schwefelsäure ($SO_4H_2 + H_2O$) etwas Salpetersäure zugefügt, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau, nach einer Minute wird sie violett, dann roth und nach einigen Stunden braun. Von Rosenstiehl[5]) und Lorenz[6]) ist auch

[1]) Heynemann, Zeitschr. f. Chem., n. F., 1870, 402. Ann. Chem. Pharm. **158**, 335. [2]) Beilstein und Kuhlberg, Zeitschr. f. Chem., n. F., 1870, 417. [3]) Hofmann und Muspratt, Ann. Chem. Pharm. **54**, 1. Noad, ibid. **63**, 306. Fittig und Tollens, ibid. **131**, 308. [4]) Städeler, Jahresber. d. Chem. 1865, 409. [5]) Ann. d. chim. et phys. **26**, 249. [6]) Ann. Chem. Pharm. **172**, 190.

eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Orthotoluidin neben Paratoluidin angegeben. Die Acetylverbindung schmilzt bei 147°.

Darstellung. Das Paratoluidin entsteht durch Reduction des festen Nitrotoluols und wird am leichtesten auf diese Weise rein dargestellt. Dasselbe [1]) entsteht ferner durch Erhitzen von salzsaurem Methylanilin, oder von 1 Mol. salzsaurem Anilin und 1 Mol. Methylalkohol auf 350°, wobei die Methylgruppe durch Umlagerung ein Atom Wasserstoff in dem Phenylradical ersetzt.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl}_{\text{Salzsaures Methylanilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl}_{\text{Salzsaures Paratoluidin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} NHCl}_{\text{Salzsaures Anilin}} + \underbrace{CH_3OH}_{\text{Methylalkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} NHCl}_{\text{Salzsaures Paratoluidin.}} + H_2O$$

Merkwürdiger Weise wird durch Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Methylanilin nicht das feste Paratoluidin, sondern eins der flüssigen Toluidine gebildet.

Zur Gewinnung des Paratoluidins aus höher siedendem Anilinöl (Siedepunkt 195 bis 205°), welches ausser der Para- noch die Orthoverbindung und Anilin enthält, benutzt man die Krystallisationsfähigkeit der Paraverbindung und die verschiedene Löslichkeit der oxalsauren Salze der Basen in Aether.

Aus dem Oel kann zunächst durch starkes Abkühlen ein Theil des Paratoluidins gewonnen werden, indem man zur Beförderung der Abscheidung einen Krystall festen Toluidins zu dem Gemenge bringt. Die ausgeschiedenen Krystalle können auf einem abgekühlten Filter mittelst der Bunsen'schen Pumpe von dem noch anhängenden Oel befreit und aus Petroleum umkrystallisirt werden. Vom Orthotoluidin wird das Paratoluidin durch Behandlung der oxalsauren Salze mit Aether, in welchem das Salz des ersteren löslich ist, getrennt. Um es vom Anilin zu scheiden, kann man die salzsauren Salze mit Wasser behandeln. Der grösste Theil des Toluidinsalzes bleibt ungelöst, da 120 Thle. Wasser bei 17,7° 129,4 Thle. salzsaures Anilin und nur 22,9 Thle. salzsaures Paratoluidin lösen. Auch durch Ueberführung in die Acetylverbindungen [3]) lassen sich Anilin und die Toluidine trennen, da die Acetylverbindungen der letzteren in Wasser schwer löslich sind.

[1]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 720. [2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 168, 66. Rosenstiehl, Jahresber. d. Chem. 1868, 744. Sell, Ann. Chem. Pharm. 126, 154. Brimmeyer, Zeitschr. d. Chem., n. F., 1865, 513. [3]) Städeler und Arndt, Jahresber. d. Chem. 1864, 425. Merz und Weith, Zeitschr. d. Chem. n. F., 1869, 699.

Die Umwandlungen des Paratoluidins sind genauer studirt, wie diejenigen seiner Isomeren.

Die Salze[1]) des Paratoluidins krystallisiren gut und sind unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und wahrscheinlich auch in absolutem Aether. Das oxalsaure Salz ist in letzterem absolut unlöslich. Chlorwasserstoffsaures Paratoluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, bildet weisse schuppige Krystalle, welche sich an der Luft färben. 100 Thle. Wasser lösen bei 11° 22,9 Thle., 100 Thle. Alkohol von 89 Proc. bei 17° 25 Thle. des Salzes. Salpetersaures Paratoluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NNO_3$, kann bei langsamem Krystallisiren in prächtigen, langen, durchsichtigen, glasglänzenden Spiessen erhalten werden. Bei raschem Erkalten entstehen rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 23,5° 17,7 Thle., 100 Thle. Alkohol von 89 Proc., bei 20° 42 Thle. Salz. Das schwefelsaure Paratoluidin, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2 + H_2O$, bildet glänzende Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22,5° 5,06 und 100 Thle. Alkohol von 23 Proc. 1,3 Thle. Salz. Oxalsaures Paratoluidin, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2C_2O_2$, bildet feine kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,87 Thle., 100 Thle. Alkohol bei 22° 0,483 Thle. Salz.

Derivate des Paratoluidins.

Chlorparatoluidin (Metachlorparatoluidin)[2]),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3ClCH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

entsteht durch Erwärmen von Chlorparacettoluidid (erhalten durch Behandlung von Paracettoluidid mit Chlor) mit alkoholischer Kalilauge und durch directe Einwirkung von Chlor auf eine Lösung der Paratoluidinsalze. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, welche dem Toluidin ähnlich riecht, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich ist. Die Base siedet bei 222° und hat bei 20° das specif. Gew. 1,151. Durch salpetrige Säure entsteht eine Diazoverbindung, welche in Metachlortoluol übergeführt werden kann.

Die Salze krystallisiren gut. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_3ClCH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt in weissen, grossen, vierkantigen, perlmutterglänzenden Prismen, welche über 210° unzersetzt sublimirt werden

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 156, 72.
[2]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 197.

können. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NNO_3$, krystallisirt aus Wasser in grossen gelb gefärbten Prismen, welche bei 189° unter Zersetzung schmelzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 2,593 Salz. Das schwefelsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 O_2SO_2$, bildet in Wasser leicht lösliche grosse Nadeln. Das saure oxalsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NHO_2C_2O_2$, bildet hübsche grosse Nadeln, welche schwer löslich in Wasser sind.

Bromparatoluidin [1]) (Metabromparatoluidin):

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N,$$

ist eine farblose Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft dunkler wird, und dem Toluidin ähnlich riecht. Es siedet bei 240° und erstarrt bei 8°. Das specif. Gewicht ist bei 20° = 1,510. Die Base ist in Wasser fast unlöslich, jedoch leicht löslich in Alkohol. Zu seiner Darstellung wird Parabromacettoluidid mit alkoholischem Kali erwärmt, und das durch Wasser abgeschiedene Oel zur Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt. Oder man leitet mit Bromdämpfen gesättigte Luft (1 Mol. Brom) durch die salzsaure oder alkoholische Lösung des Paratoluidins, wobei neben einer geringen Menge Dibromparatoluidin, die Monobromverbindung entsteht. Das Dibromtoluidin ist unlöslich in Salzsäure und kann daher leicht von der Monobromverbindung getrennt werden.

Das Bromparatoluidin geht durch Elimination der Amidogruppe in Metabromtoluol über. Es bildet gut krystallisirende Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in grossen, weissen, vierkantigen Prismen, welche bei 221° unter geringer Zersetzung schmelzen. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NNO_3$, krystallisirt aus Wasser in grossen, glänzenden, gelben Blättern, welche bei 182° schmelzen. Das saure oxalsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NHO_2C_2O_2$, bildet grosse weisse Nadeln, welche schwer löslich in Wasser sind. Das saure schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NHO_2SO_2 + H_2O,$$

bildet schwach rosa gefärbte Nadeln, welche in Wasser äusserst löslich sind.

Ein mit dem eben beschriebenen Bromtoluidin isomerer Körper, welcher nach seiner Entstehung ebenfalls als Abkömmling des Parato-

[1]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 153. Pechmann, Ann. Chem. Pharm. **173**, 210.

luidins zu betrachten ist, entsteht durch Destillation der Bromparatoluidinmetasulfosäure, $C_6H_2BrCH_3NH_2 \cdot SO_3H$, mit Kalihydrat. Es ist ein farbloses Oel und giebt gut krystallisirende Salze.

Dibromparatoluidin[1], $\left.\begin{matrix}C_6H_2Br_2CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 73° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Brom auf Paratoluidin neben Bromparatoluidin, von dem es durch seine Unlöslichkeit in Salzsäure getrennt werden kann. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Aethyl entsteht Dibromtoluol (Schmelzpunkt 60°, Siedepunkt 241°). Ein Körper[2], welcher wahrscheinlich identisch mit diesem Dibromtoluidin ist, wird durch Einwirkung von Brom auf Paratoluidinmetasulfosäure gebildet.

Tribromparatoluidin[2], $\left.\begin{matrix}C_6HBr_3CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol und Aether in langen farblosen Nadeln, welche bei 113° schmelzen und leicht sublimiren. Es entsteht durch Einwirkung von Brom auf Paratoluidinmetasulfosäure und kann von dem zugleich entstehenden Dibromtoluidin durch heisse Salzsäure, in welcher letzteres löslich ist, getrennt werden.

α-Nitroparatoluidin[3] (Metanitroparatoluidin), $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen rothen Säulen, welche bei 114° schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol leicht, in Wasser, selbst kochendem, schwer löslich und verbindet sich nicht mit Säuren. Zu ihrer Darstellung wird das Nitroparacettoluidin, welches man durch Eintragen der Acetylverbindung in Salpetersäure erhält, mit alkoholischem Kali erwärmt, die Nitroverbindung mit Wasser ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Durch Elimination der Amidogruppe liefert sie Metanitrotoluol.

β-Nitroparatoluidin[4] (Orthonitroparatoluidin), $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Wasser in gelben, glänzenden, breiten Nadeln, welche bei 77,5° schmelzen. Es ist leicht löslich in Benzol und Aether, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, äusserst leicht in siedendem. In kaltem Wassser ist es weniger, in siedendem leichter löslich. Die Verbindung entsteht durch Reduction des bei 70,5° schmelzenden Dinitrotoluols mittelst alkoholischen Schwefelammoniums. Die Salze des Nitroparatoluidins krystallisiren. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt

[1]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 189. [2]) Pechmann, Ann. Chem. Pharm. **173**, 216. [3]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **155**, 23. [4]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **155**, 14.

beim Erkalten der wässerigen Lösung in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Das salzsaure Salz bildet kleine, gelblich gefärbte, glänzende Blättchen, welche bei 185° unter Bräunung schmelzen. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Das schwefelsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2CH_3\\H_3\end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2 + 2 H_2O$, krystallisirt in fleischfarbenen, sehr feinen, kleinen Nadeln, ist in siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Dinitroparatoluidin[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_2CH_3\\H_2\end{matrix}\right\} N$, bildet gelbe Nadeln, welche bei 166° (168° Tiemann) schmelzen und sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren lassen. Es ist in Alkohol, selbst siedendem, schwer, in siedendem Benzol leichter löslich. Es bildet sich durch Zersetzung des Dinitroparacettoluidids mit alkoholischem Kali, oder durch Reduction von Trinitrotoluol mit Schwefelammonium.

Thioparatoluidin, $S\left\{\begin{matrix}C_6H_3CH_3NH_2\\C_6H_3CH_3NH_2\end{matrix}\right.$. Dasselbe entsteht ganz analog dem Thioanilin durch Einwirkung von Schwefel auf Toluidin. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Blättern, welche geruch- und geschmacklos sind und bei 103,5 bis 103° schmelzen. Das Thioparatoluidin ist leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Es ist schwer löslich in Wasser, selbst in heissem, wird jedoch von seinen eignen Salzlösungen aufgenommen. Stark erhitzt zersetzt es sich analog dem Thioanilin. Zu seiner Darstellung verfährt man, wie beim Anilin angegeben, jedoch braucht nicht über 140° erhitzt zu werden. Die von harzartigen Substanzen durch Lösen in Salzsäure und partielle Fällung befreite Base wird als salzsaures Salz mehrmals aus stark saurer Lösung umkrystallisirt, mit Alkali abgeschieden und durch Lösen in Alkohol gereinigt. Die Salze des Thioparatoluidins krystallisiren gut. Chlorwasserstoffsaures Thioparatoluidin, $S\left\{\begin{matrix}C_6H_3CH_3NH_3Cl\\C_6H_3CH_3NH_3Cl\end{matrix}\right.$, wird aus salzsäurehaltigem Wasser in langen, farblosen, schön glänzenden Prismen erhalten. Das Platindoppelsalz bildet feine gelbe Nadeln. Schwefelsaures Thioparatoluidin, $S\left\{\left.\begin{matrix}C_6H_3CH_3NH_3\\C_6H_3CH_3NH_3\end{matrix}\right\}\right. O_2SO_2$, wird aus der alkoholischen Lösung der freien Base durch Schwefelsäure als blendend weisser Niederschlag gefällt. Es wird durch kochendes Wasser partiell zersetzt, krystallisirt jedoch aus schwefelsäurehaltigem Wasser in wawellitähnlichen Nadelgruppen, welche zwei Molecüle Krystallwasser enthalten.

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 158, 343. Tiemann, Berl. chem. Ges. 3, 219. Kelbe, Berl. chem. Ges. 8, 877.

Methylparatoluidin[1], $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$. Jodmethyl und Paratoluidin vereinigen sich unter fast explosionsartigen Erscheinungen zu dem jodwasserstoffsauren Salz des Methylparatoluidins. Die freie Base siedet bei 202 bis 203°. Wird dieselbe mehrmals mit Jodmethyl behandelt, so entsteht schliesslich das Jodür des Trimethyltolylammoniums, welches durch Zerlegen mit Silberoxyd in das Trimethyltolylammoniumoxydhydrat umgewandelt wird. Letzteres liefert bei der Destillation:

Dimethylparatoluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$, eine farblose Flüssigkeit, welche bei 210° constant siedet. Dieselbe kann auf — 10° abgekühlt werden, ohne zu erstarren.

Aethylparatoluidin[2], $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, ist ein farbloses Oel, welches bei 217° unzersetzt siedet. Sein specif. Gew. ist bei 15,5° = 0,9391. Zu seiner Darstellung wird Toluidin mit einem Ueberschuss von Jodäthyl in einer Röhre mehrere Tage auf 100° erhitzt und das jodwasserstoffsaure Salz der neuen Base durch Destillation mit Kalilauge zersetzt. Die Base bildet mit Oxalsäure und Schwefelsäure krystallinische Verbindungen. Das salzsaure Platindoppelsalz wird in hellgelben Krystallen erhalten.

Diäthylparatoluidin[2], $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N$, ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit, welche bei 229° siedet. Das specif. Gew. ist = 0,9242 bei 15,5°. Zu seiner Darstellung wird die Monäthylverbindung mit Jodäthyl einige Tage im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt und die Base durch Kali aus der gut krystallisirenden und in Wasser sehr leicht löslichen Jodverbindung abgeschieden. Das salzsaure Platindoppelsalz krystallisirt nicht. Durch längeres Erhitzen der Base mit Jodäthyl entsteht die Jodverbindung des Triäthyltolylammoniums.

Oxäthylparatoluidin, Oxäthenparatoluidin[3]: $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Eine Verbindung obiger Zusammensetzung, welche als ein Aethylparatoluidin angesehen werden kann, in welchem ein Atom Wasserstoff des Aethyls durch Hydroxyl ersetzt ist, entsteht durch Addition von Aethylenoxyd zum Paratoluidin:

[1]) Hofmann, Berl. chem. Ges. **4**, 748, **5**, 711. [2]) Morley und Abel, Ann. Chem. Pharm. **93**, 311. [3]) Demole, Ann. Chem. Pharm. **173**, 123.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Toluidin}} + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aethylenoxyd}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N.}_{\text{Oxäthyltoluidin.}}$$

Die Base bildet weisse, dicht gedrängte Krystallbüschel, welche bei 37⁰ schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser. Sie siedet unzersetzt bei 286 bis 288⁰, wird jedoch bei lang andauerndem Kochen unter Wasserabspaltung zersetzt. Am Licht färbt sie sich allmälig braun wie Anilin.

Zu ihrer Darstellung lässt man gleiche Molecüle Aethylenoxyd und Paratoluidin in einem Gefässe mehrere Tage stehen und unterwirft die resultirende dickflüssige Masse, welche Oxäthyl- und Di-oxäthylparatoluidin enthält, der fractionirten Destillation. Aus dem zwischen 270 und 290⁰ übergehenden Destillate kann durch wiederholtes Fractioniren das Oxäthylparatoluidin als eine bei 286 bis 288⁰ siedende Flüssigkeit, welche in unreinem Zustande schwer krystallisirt, erhalten werden, während in dem bei 340 bis 350⁰ übergehenden Theil das gleich zu beschreibende Di-oxäthylparatoluidin enthalten ist. Das Oxäthylparatoluidin vereinigt sich mit Säuren unter starker Wärmeentwickelung zu Salzen, welche meist in Wasser leicht löslich sind. Das saure schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO_2SO_2H$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, durchsichtigen Prismen, welche bei 110 bis 111⁰ schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Das oxalsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2C_2O_2$, wird durch Abdampfen von 2 Mol. der Base mit 1 Mol. wässeriger concentrirter Oxalsäure auf dem Wasserbade in grossen, weissen Krystallbüscheln erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es ist leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, besonders in kaltem. Der Schmelzpunkt liegt bei 121 bis 122⁰. Längere Zeit auf seinen Schmelzpunkt oder über denselben erhitzt, zerfällt es unter Entwickelung von Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd, mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes, welcher die freie Base und das später zu beschreibende Diäthylenditoluidin enthält. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Oxäthylparatoluidin entsteht zunächst eine tertiäre Base, das Methyloxäthylparatoluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$, welches durch weitere Einwirkung von Jodmethyl in Dimethylparatoluyloxäthylammoniumjodür, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} NJ$, übergeführt werden kann. Letzteres liefert unter Einwirkung von feuchtem Silberoxyd

das betreffende Ammoniumoxydhydrat. Die Platinchlorid- und Goldchloridverbindungen dieser neuen Basen krystallisiren gut.

Di-oxäthylparatoluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ C_2H_4OH \end{matrix}\right\} N$, entsteht, wie oben angeführt wurde, bei der Einwirkung von Aethylenoxyd auf Paratoluidin und kann aus dem bei 340 bis 350^0 siedendem Antheil des Reactionsproductes als eine bei 338 bis 340^0 siedende Flüssigkeit erhalten werden.

Die Base bildet bei gewöhnlicher Temperatur einen steifen Syrup, welcher nicht krystallisirt und sich mit Säuren unter Wärmeentwickelung zu in Wasser leicht löslichen Salzen verbindet. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ C_2H_4OH \\ H \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, bildet gelbe Krystallblätter, welche bei 147 bis 148^0 schmelzen.

Phenylparatoluidin [1]), Phenylparatolylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird aus Alkohol in farblosen Krystallen erhalten, welche bei 87^0 (corr.) schmelzen und bei 334,5^0 (corr.) unzersetzt sieden. Die Base, welche dem Diphenylamin ausserordentlich ähnlich ist, entsteht durch trockne Destillation des Tritolylrosanilins (Toluidinblau) und wird ausserdem durch Einwirkung von Anilin auf chlorwasserstoffsaures Paratoluidin, oder von Paratoluidin auf chlorwasserstoffsaures Anilin erhalten. Zu ihrer Darstellung [2]) wird eine Lösung von trocknem Tritolylrosanilin in Essigsäure einige Stunden in einem Kolben mit aufgesetztem Rohr im Sieden erhalten und die blau gewordene Masse destillirt. Das Destillat wird zur Lösung von Anilin, Toluidin und anderen Basen mit Salzsäure, dann mit Wasser versetzt, und das ungelöst bleibende Tolylphenylamin, welches sich als erstarrende Oelschicht abscheidet, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Mit Salpetersäure übergossen nimmt die Base eine blaue Farbe an. Mit Quecksilberchlorid entsteht eine dunkle, in Alkohol mit violetter Farbe lösliche Masse. Mit Säuren werden leicht zersetzliche Salze erhalten. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl$, entsteht durch Zusatz von Salzsäure zu einer stark gesättigten alkoholischen Lösung der freien Base und krystallisirt in weissen Blättchen.

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **132**, 289. De Laire, Girard und Chapoteaut, ibid. **140**, 344.
[2]) Jahresber. d. Chem. 1864, 430.

Diparatolylamin[1], $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$, bildet lange weisse Nadeln, welche bei 79° schmelzen. Es entsteht durch Erhitzen von Paratoluidin mit chlorwasserstoffsaurem Paratoluidin. Die Salze sind sehr unbeständig.

Aethylendiparatoluidin[2], Aethylendiparatolyldiamin,

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_4CH_3)_2 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2,$$

bildet schöne nadelförmige Krystalle, welche bei 97,5° schmelzen. Es ist löslich in kaltem Alkohol und löst sich sehr leicht in einem kleinen Volumen heissen Alkohols. Das bromwasserstoffsaure Salz der Base entsteht beim Erwärmen von Toluidin (4 Mol.) mit Aethylenbromür (1 Mol.) neben bromwasserstoffsaurem Toluidin und dem gleich zu beschreibenden Triäthylentritolyltriamin. Die Triverbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol und lässt sich auf diese Weise von der Monoverbindung trennen. Chlorwasserstoffsaures Aethylendiparatolyldiamin,

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_4CH_3)_2 \\ C_2H_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2Cl,$$

krystallisirt aus kochendem Wasser in schönen langen, meist radial um einen Punkt gruppirten Nadeln. Platinchlorid giebt in den Lösungen einen braunen Niederschlag, der sich in feuchtem Zustande zersetzt, trocken dagegen ohne Zersetzung auf 130° erhitzt werden kann.

Diäthylendiparatoluidin, Diäthylendiparatolyldiamin[3],

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_4CH_3)_2 \\ (C_2H_4)_2 \end{matrix}\right\} N_2,$$

ist ein weisser krystallinischer Körper, welcher bei 189 bis 190° schmilzt und in Alkohol schwer löslich ist. Die Verbindung entsteht, wie bereits kurz angeführt wurde, durch trockne Destillation von oxalsaurem Oxäthyltoluidin und lässt sich ausserdem durch mehrstündiges Erhitzen des Oxäthyltoluidins am Rückflusskühler und Fractioniren des entstandenen Productes darstellen. Sie bildet sich dabei unter Wasseraustritt aus 2 Mol. Oxäthyltoluidin, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ H \end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix} (C_6H_4CH_3)_2 \\ (C_2H_4)_2 \end{matrix}\right\} N_2 + 2H_2O.$$

Die Base findet sich auch in geringen Mengen unter den Körpern, welche durch fractionirte Destillation aus dem Reactionsproducte von Aethylenoxyd und Toluidin erhalten werden.

[1]) De Laire, Girard und Chapoteaut, Ann. Chem. Pharm. **140**, 346. Gerber, Berl. chem. Ges. **6**, 446. [2]) Gretillat, Mon. sc. III, 473. [3]) Demole, Ann. Chem. Pharm. **173**, 123.

Durch Einwirkung von Jodmethyl liefert sie ein Ammoniumsalz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_2\\(C_2H_4)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}N_2J$, welches durch Silberoxyd in eine kräftige Base übergeführt wird.

Identisch mit Diäthylenditolyldiamin ist das von Würtz [1]) beschriebene Vinyltoluidin, welches durch Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Toluidin bei ziemlich hoher Temperatur erhalten wird.

Triäthylentriparatolyltriamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_3\\(C_2H_4)_3\end{matrix}\right\}N_3$, dessen Darstellung bereits (S. 227) beschrieben wurde, ist ein weisser krystallinischer Körper, welcher gegen 186⁰ schmilzt. In Alkohol ist es unlöslich. Es bildet mit Säuren Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_3\\(C_2H_4)_3\\H\end{matrix}\right\}N_3Cl,$$

scheidet sich beim Verdampfen der Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure in perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche fast unlöslich in kaltem und heissem Wasser, Alkohol und concentrirter Salzsäure sind. Das Salz schmilzt bei ca. 189^0 und sublimirt bei derselben Temperatur in durchsichtigen Nadeln; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich. Das Platindoppelsalz ist ein gelber Niederschlag.

Diäthylidendiparatolyldiamin [2]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_2\\(C_2H_4)_2''\end{matrix}\right\}N_2$, bildet sich, entsprechend dem Anilinderivat, durch Einwirkung von Aldehyd auf Paratoluidin. Die Verbindung schmilzt bei 60^0 und verbindet sich mit Säuren zu rothen harzigen Salzen, welche sich in Alkohol lösen und durch viel Wasser zersetzt werden. Das salzsaure Salz bildet mit Quecksilber-, Gold- und Platin-Chlorid Doppelsalze.

Trichloräthylidenparaditolylamin [3]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)'_2\\(CHCCl_3)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht analog der Anilinverbindung durch Einwirkung von Chloral auf Toluidin und krysallisirt aus Aether in schönen durchsichtigen Säulen. Dieselben schmelzen bei 114 bis 115^0, werden aber bei längerem Erwärmen auf 100^0 bereits theilweise zersetzt.

Wird die durch Einwirkung von Chloral auf Toluidin entstehende Krystallmasse vor dem Erkalten mit Alkohol versetzt, so entsteht noch ein anderes Toluidinderivat in schönen grossen, durchsichtigen Krystalltafeln.

Furfurparatoluidin [4]), $C_{19}H_{22}O_2N_2$, wird durch Zersetzung des chlorwasserstoffsauren Furfurtoluidins mittelst Ammoniak in derselben

[1]) Compt. rend. 68, 1504. [2]) Schiff, Compt. rend. 60, 913. Zeitschr. f. Chem., n. F. 1865. 400. [3]) Wallach, Berl. chem. Ges. 5, 253. [4]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 156, 203.

Weise wie Furfuranilin (vergl. S. 205) erhalten, und bildet nach dem Lösen in Aether, Filtriren der Lösung, Verdunsten des Aethers und Trocknen des Rückstandes über Schwefelsäure eine braune, spröde, leicht zu pulvernde amorphe Masse. Die Salze krystallisiren gut. Zur Darstellung des chlorwasserstoffsauren Furfurparatoluidins, $C_{19}H_{22}O_2N_2ClH$, werden 12 Thle. salzsaures Paratoluidin und 9 Thle. freies Paratoluidin in 150 Thln. heissem Alkohol gelöst und 8 Thle. Furfurol in 150 Thln. Alkohol gelöst, zugesetzt. Das Gemisch nimmt eine tief rothe Farbe an, und gesteht beim Erkalten zu einer Masse von kleinen nadelförmigen Krystallen, welche durch Lösen in siedendem Alkohol und Trocknen im luftleeren Raum in reinem Zustand erhalten werden. Das salpetersaure Salz, $C_{19}H_{22}O_2N_2NO_3H$, wird auf ähnliche Weise wie die salzsaure Verbindung dargestellt und bildet kleine purpurfarbene Nadeln.

Metatoluidin, Metamidotoluol.

Eigenschaften. Dasselbe [1]) ist ein farbloses Oel, welches beim Aufbewahren an der Luft dunkler wird und verharzt. Es siedet bei 197⁰. Specif. Gew. = 0,998 bei 25⁰.

Erkennung. Wird die in Schwefelsäure ($SO_4H_2 + H_2O$) gelöste Base mit etwas Chromsäure, welche in Schwefelsäure von derselben Concentration eingetragen ist, vermischt, so entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, welche beim Erwärmen bräunlich, auf Zusatz von wenig Wasser grünlich gelb, von viel Wasser farblos wird. Wird ein wenig Salpetersäure zu der in Schwefelsäure obiger Concentration gelösten Base gesetzt, so nimmt die Lösung sofort eine röthliche Färbung an, welche rasch durch intensiveres Blutroth in missfarbenes Dunkelroth übergeht, und durch Zusatz von Wasser orangefarben wird. Fügt man zur Lösung der Base in gleichem Volum Wasser und Aether einige Tropfen Chlorkalklösung, so wird die wässrige Schicht trübe bräunlichgelb, während die ätherische einen röthlichen Schimmer annimmt. Schüttelt man ätherische Lösung mit dem gleichen Volum Wasser und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so wird die untere Schicht schwach violett gefärbt.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 65⁰.

Darstellung. Das Metatoluidin entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Metanitrotoluol. Zu seiner Darstellung wird zunächst reines Paratoluidin in die Acetylverbindung (siehe diese) umgewandelt, dieselbe in die Nitroverbindung und diese durch Erwärmen mit der berechneten Menge weingeistiger Kalilauge in das Metanitroparatoluidin übergeführt.

[1]) Lorenz, Ann. Chem. Pharm. **172**, 177. Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **155**, 23. **156**, 83.

Dieses wird mit käuflicher Salpetersäure zu einem Brei angerührt und salpetrige Säure eingeleitet, darauf die klare hellbräunliche Lösung unter starker Abkühlung mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und die abgeschiedene Verbindung mit Aetheralkohol gewaschen. Die auf diese Weise erhaltene Diazoverbindung liefert beim Kochen mit Alkohol Metanitrotoluol, welches durch Wasser gefällt, zur Reinigung mit Wasserdämpfen überdestillirt und mit Zinn und Salzsäure unter Vermeidung zu starker Erwärmung reducirt wird. Die Base wird wird durch Natronlauge in freiem Zustande abgeschieden, mit Wasserdämpfen destillirt und nach dem Entwässern durch Rectification gereinigt.

Die Salze des Metatoluidins krystallisiren gut und nehmen an der Luft leicht eine röthliche Farbe an.

Chlorwasserstoffsaures Metatoluidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, scheidet sich aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung in rosettförmig gruppirten dünnen Blättchen, aus Alkohol in blassrothen Schuppen ab. 100 Thle. Wasser von 12^0 lösen 96,3 Thle., 100 Thle. Alkohol von 9^0 61,91 Thle. Salz. Das schwefelsaure Metatoluidin, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2O_2SO_2$, bildet schwach röthlich gefärbte, durchsichtige, lange, spröde Nadeln, welche unlöslich in Aether und schwer löslich in Alkohol, jedoch leichter löslich in Wasser sind. 100 Thle. Wasser von 14^0 lösen 6,25 Thle. 100 Thle. 94proc. Alkohol von 15^0 lösen 0,41 Thle. Salz. Salpetersaures Metatoluidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NNO_3$, krystallisirt aus Wasser in grossen, dicken, rhombischen Tafeln von blassrother Farbe. Es ist schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. In Wasser löst es sich weniger leicht. 100 Thle. Wasser von $15{,}5^0$ lösen 16,42 Thle., 100 Thle. 94proc. Alkohol von 15^0 lösen 46,09, 100 Thle. Aether von 15^0 lösen 0,16 Thle. Salz. Saures oxalsaures Metatoluidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NHO_2C_2O_2$, bildet seideglänzende, zu grossen Warzen vereinigte Nadeln, welche leicht röthlich werden und sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Sie beginnen bereits bei 75^0 sich zu verflüchtigen. 100 Thle. Wasser von 13^0 lösen 2,65 Thle., 100 Thle. 94proc. Alkohol von 15^0 lösen 1,77 Thle., 100 Thle. Aether von 15^0 lösen 0,13 Thle. Salz. Zweidrittel oxalsaures Salz, $\left(\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_2\end{matrix}\right)_3(C_2O_4H_2)_2$, entsteht beim Erwärmen der Lösung des vorigen Salzes mit Metatoluidin und scheidet sich aus dem warmen Filtrat in harten übereinander geschobenen rhombischen Blättchen ab, welche ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können. 100 Thle. Wasser von 15^0 lösen 1,45 Thle., 100 Thle. 94proc. Alkohol von 14^0 lösen 0,96 Thle. und 100 Thle. Aether von $15{,}5^0$ lösen 0,128 Thle. Salz. Neutrales oxalsaures Metatoluidin wird beim

Vermischen warmer Lösungen von Oxalsäure mit überschüssigem Metatoluidin in starkem Alkohol in zarten rhombischen Blättchen erhalten, welche sehr unbeständig sind und bereits durch Wasser, Alkohol und Aether zersetzt werden.

Derivate des Metatoluidins.

Brommetatoluidin[1]) (Orthobrommetatoluidin), $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, bildet eine bei 240° siedende Flüssigkeit, welche einen an Toluidin erinnernden Geruch besitzt.

Zu seiner Darstellung wird Acetmetatoluidid mit Brom behandelt, das Reactionsproduct durch Kali zersetzt, und das resultirende Gemenge von Metatoluidin, Mono- und Dibrommetatoluidin mit Salzsäure, welche die Dibromverbindung ungelöst lässt, behandelt. Aus der Lösung wird das Brommetatoluidin mit Ammoniak gefällt.

Wird Brommetatoluidin in die Diazoverbindung übergeführt und diese mit Alkohol zersetzt, so entsteht Orthobromtoluol.

Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NNO_3$, krystallisirt in kleinen rosa gefärbten Prismen.

Dibrommetatoluidin[2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_2Br_2CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 92,5° schmelzen. Zu seiner Darstellung wird Dibrommetacettoluidid, welches sich durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge von Metacettoluidid mit einer grösseren Menge Wasser bildet, durch alkoholische Kalilauge zerlegt. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Aethyläther entsteht aus dem Dibrommetatoluidin Dibromtoluol (Siedepunkt 246°).

Tribrommetatoluidin[3]), $\left.\begin{matrix}C_6HBr_3(CH_3)\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol in dünnen zerbrechlichen, schwach röthlichen Nadeln, welche bei 95° schmelzen. Nach der Sublimation liegt der Schmelzpunkt bei 101°. Zu seiner Darstellung wird eine kalt gesättigte Lösung von Metatoluidinsulfosäure so lange mit Bromwasser versetzt, bis sich ein Ueberschuss des letzteren durch den Geruch zu erkennen giebt, und der flockige, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Niederschlag von Tribrommetatoluidin unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt.

Identisch mit dieser Verbindung scheint ein von Wroblevsky[4]) durch Einwirkung von Bromdämpfen auf die salzsaure Lösung des

[1]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 173. [2]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 191. [3]) Lorenz, Ann. Chem. Pharm. **172**, 187. [4]) Ann. Chem. Pharm. **168**, 195.

Metatoluidins erhaltenes Tribromtoluidin zu sein. Dasselbe krystallisirt in langen schönen Nadeln, welche bei 97⁰ schmelzen; es liefert mit salpetrigsaurem Aethyläther Tribromtoluol (Schmelzpunkt 70⁰, Siedepunkt 290⁰).

Nitrometatoluidin [1]) (Orthonitrometatoluidin), $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2CH_3\\H_2\end{matrix}\right\} N$, bildet lange, feine, safrangelbe Nadeln, welche bei 133 bis 134⁰ schmelzen. Die Base ist leicht löslich in kochendem Wasser und in Säuren; aus der sauren Lösung wird sie durch Ammoniak gefällt. Die Salze sind sehr wenig beständig. Das Nitrometatoluidin wird durch Zersetzung des Nitrometacettoluidids mit alkoholischem Ammoniak dargestellt, und die Base durch mehrfaches Lösen in Salzsäure, Ausfällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Durch Einwirkung von Alkohol und salpetriger Säure liefert die Verbindung Orthonitrotoluol.

Toluidinderivate von unbestimmter Constitution.

Chlortoluidine. Das krystallisirte Parachlortoluol liefert nach Engelbrecht bei der Behandlung mit Salpetersäure zwei bei 8 bis 9⁰ und 34 bis 35⁰ schmelzende, schwer zu trennende Chlornitrotoluole, aus welchen durch Reduction zwei Chlortoluidine entstehen.

α-Parachloramidotoluol [2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_2\end{matrix}\right\} N$, entsteht aus dem bei 9⁰ schmelzenden Chlornitrotoluol und bildet, aus dem salzsauren Salz abgeschieden, zarte, farblose Krystallflocken, welche in Wasser löslich sind und bei 28 bis 29⁰ schmelzen. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\} NCl$, bildet derbe, glatte, an der Luft beständige Krystalle, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Das schwefelsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2$, scheidet sich aus der Mutterlauge des β-Salzes ab und krystallisirt in zarten Nadeln.

β-Parachloramidotoluol [2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_2\end{matrix}\right\} N$, entsteht aus dem bei 35⁰ schmelzenden Parachlornitrotoluol und bildet farblose kleine Blättchen, welche bei 18⁰ schmelzen. Das schwefelsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2,$$

krystallisirt schon aus verdünnten Lösungen in farblosen kleinen Blättern. Das salzsaure Salz bildet ebenfalls farblose Blätter, welche leichter löslich als die vorigen sind.

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 158, 348. [2]) Engelbrecht, Berl. chem. Ges. 7, 797.

Identisch mit dieser Verbindung ist wahrscheinlich das von Beilstein und Kuhlberg aus Chlornitrotoluol (Schmelzpunkt 38⁰) dargestellte Chlortoluidin, von welchem angegeben wird, dass es bei niedriger Temperatur schmilzt.

Abweichend von den vorigen Angaben sind die von Wroblevsky [1]) und Henry und Radzizewsky [2]) beim Nitriren von Parachlortoluol und bei der Ueberführung der Nitroverbindungen in Amidoverbindungen erhaltenen Resultate. Nach Wroblevsky entstehen beim Behandeln des Parachlortoluols mit Salpetersäure zwei flüssige Nitroverbindungen, welche bei 253⁰ und 243⁰ sieden. Die erste liefert bei der Reduction ein Chlortoluidin, welches sehr schöne weisse, tafelförmige Krystalle bildet. Die Base schmilzt bei 83⁰, siedet bei 241⁰ (nach Henry und Radzizewsky ist der Schmelpunkt 85⁰, der Siedepunkt 243⁰) und liefert gut krystallisirende Salze. Das bei 243⁰ siedende Nitroparachlortoluol wird durch reducirende Mittel in eine flüssige Base übergeführt. Dieselbe bildet eine wasserhelle, an der Luft sich färbende Flüssigkeit, welche bei 238⁰ siedet und bei — 20⁰ noch nicht erstarrt. Das specif. Gew. ist bei 20⁰ = 1,1855. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die Salze krystallisiren gut.

Dichlortoluidin [3]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus schwachem Alkohol in sehr hübschen Blättern, welche bei 88⁰ schmelzen und bei 259⁰ ohne Zersetzung sieden. Die Verbindung ist schwer löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol; sie geht mit Säuren keine Verbindungen ein. Zur Darstellung wird Nitrodichlortoluol, welches durch Behandlung von Dichlortoluol (Siedepunkt 195 bis 210⁰) mit Salpetersäure erhalten wird, mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Bromtoluidine. Die beim Behandeln von Parabromtoluol [4]) mit Salpetersäure entstehenden isomeren Bromnitroverbindungen, α-Bromnitrotoluol (Schmelzpunkt 43⁰) und β-Bromnitrotoluol (flüssig, Siedepunkt 243⁰) liefern bei der Reduction Bromtoluidine, über welche jedoch die vorliegenden Angaben nicht ganz übereinstimmen.

α-Bromtoluidin (Parabromorthotoluidin), $\left.\begin{matrix} C_6H_3BrCH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, bildet nach Hübner und Roos [5]) farblose Nadeln, welche bei 32⁰ schmelzen. Das salzsaure Salz bildet grosse rhombische sechsseitige Tafeln, welche am Licht etwas zersetzlich sind. Das salpetersaure Salz bildet oft 2 bis 3 Zoll lange durchsichtige, leicht blassrothe, rhombische Tafeln. Das schwefelsaure Salz bildet farblose, schwer lösliche Blätter.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **168**, 203. [2]) Henry und Radzizewsky, Berl. chem. Ges. **2**, 308 u. 599. Beilstein u. Kuhlberg, Zeitschr. f. Chem., n. F., 1869, 281. Ann. Chem. Pharm. **158**, 336. [3]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 213. [4]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 177. [5]) Berl. chem. Ges. **6**, 799.

Die Base ist ausserdem von Beilstein [1]) und von Körner [2]) dargestellt, welche den Schmelzpunkt zu 30 resp. 27° angeben. Nach Wroblevsky [3]) ist die Base bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt erst bei — 2. Das salpetersaure Salz bildet nach ihm prismatische Krystalle.

β-Bromtoluidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt nach Wroblevsky in Prismen, welche bei 67° schmelzen. Das salpetersaure Salz krystallisirt in Prismen. Nach Hübner und Roos, welche die Base durch Reduction eines bei 28° schmelzenden Bromnitrotoluols (wahrscheinlich ein Gemenge der beiden oben erwähnten α- und β-Bromnitrotoluole) neben α-Bromtoluidin (Schmelzpunkt 32°) erhielten, liegt der Schmelzpunkt bei 75°.

Durch Behandlung des Bromtoluols (Gemenge von Ortho- und Parabromtoluol) mit Salpetersäure und Reduction der Nitroproducte sind von Hübner und Roos [4]) ebenfalls Bromtoluidine dargestellt, welche theilweise mit den eben beschriebenen identisch zu sein scheinen.

Dibromtoluidine [5]), $\left.\begin{matrix}C_6H_2Br_2CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Ausser den früher beschriebenen Dibromtoluidinen sind noch zwei Verbindungen dieser Zusammensetzung bekannt.

1) Dibromtoluidin krystallisirt in sehr schönen Blättchen, welche bei 95° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol. Mit Säuren entstehen keine Salze. Zur Darstellung wird Nitrodibromtoluol (Schmelzpunkt 86 bis 87°), welches durch Nitriren des bei 238 bis 239° siedenden Dibromtoluols erhalten ist, mit Zinn und Salzsäure reducirt.

2) Dibromtoluidin entsteht auf dieselbe Weise aus dem bei 87° schmelzenden Nitrodibromtoluol (erhalten aus dem bei 236° siedenden Dibromtoluol) und bildet schöne seideglänzende, prismatische Krystalle, welche bei 83° schmelzen. Es ist ebenfalls leicht löslich in Wasser und verbindet sich nicht mit Säuren.

Jodtoluidin (Parajodtoluidin) [6]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3JCH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Reduction von Nitroparajodtoluol (Schmelzpunkt 137 bis 138°). Es bildet farblose Blättchen oder Nadeln, welche bei 188 bis 189° schmelzen, leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser sind. Das schwefelsaure Salz bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das salzsaure Salz krystallisirt in gut ausgebildeten, an beiden Enden

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 158, 340. [2]) Zeitschr. d. Chem. 1869, n. F., 636. [3]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 177. [4]) Hübner u. Roos, Berl. chem. Ges. 6, 800. [5]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 184. [6]) Gassner, Berl. chem. Ges. 8, 561.

zugespitzten Nadeln. Das salpetersaure Salz bildet farblose oder schwach röthlich gefärbte Blättchen.

Nitrotoluidin [1]) (Orthonitroamidotoluol), $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in langen, hellgelben, concentrisch gruppirten Nadeln, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Es schmilzt bei 94,5°. Die Base löst sich nur in concentrirten Säuren und bildet damit höchst unbeständige Verbindungen. Zu ihrer Darstellung wird die flüssige Modification des Dinitrotoluols mit alkoholischem Schwefelammonium behandelt, und das entstandene Product, welches aus zwei isomeren Nitrotoluidinen besteht, da das flüssige Dinitrotoluol nicht ganz frei von der festen Modification zu erhalten ist, in die Benzoylverbindung übergeführt. Die beiden Benzoylnitrotoluidine lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol trennen, da die vom festen Dinitrotoluol derivirende Verbindung in Alkohol sehr schwer löslich ist, während die dem flüssigen zugehörige sich leicht in demselben löst. Letzteres Benzoylnitrotoluidin schmilzt bei 145 bis 146° und wird durch anhaltendes Kochen mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis oder durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° in zugeschmolzenen Röhren zersetzt. Bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Aethyläther liefert das Nitrotoluidin Orthonitrotoluol.

Oxytoluidin, Amidoparakressol [2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3CH_3OH\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Behandlung von Nitrokressol mit Zinn und Salzsäure; es krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind, dagegen von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden. Eine ätherische Lösung liefert beim Verdampfen im Vacuum grosse rhombische Krystalle, welche eine röthliche Färbung besitzen. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in langen weissen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen schwer löslich sind. Ein Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden.

Dimethyltoluidin [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$. Unter den Basen, welche durch Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid entstehen, finden sich zwei isomere Dimethyltoluidine. Das eine siedet bei 186°, das andere bei 205°.

Amine der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

Die ersten Versuche zur Darstellung eines Xylidins wurden von Cahours [4]) im Jahre 1850, jedoch mit unreinem Material, den höher

[1]) Cunerth, Ann. Chem. Pharm. 172, 223. [2]) Wagner, Berl. chem. Ges. 7, 1269. [3]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 709. [4]) Ann. Chem. Pharm. 76, 280. Compt. rend. 3, 319.

siedenden Producten des Holzgeistes, angestellt. Einige Jahre später führte Church[1]) das Nitroxylol, welches aus dem bei 128° siedenden Xylol des Steinkohlentheers erhalten war, in eine Base über, welche er unter dem Namen Xylidin beschrieb.

Man kennt jetzt sowohl Basen, welche sich von den Xylolen, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, als auch von dem damit isomeren Aethylbenzol, $C_6H_5C_2H_5$, ableiten. Von den Abkömmlingen der drei Xylole, dem Ortho-, Para- und Meta-xylol, den Xylidinen, ist das Metaxylidin genauer untersucht, während über das Paraxylidin nur wenige Angaben vorliegen. Das Orthoxylidin ist bis jetzt nicht erhalten worden. Die Darstellung dieser Basen beruht auf der Reduction der Nitroxylole.

Ausser dem Metaxylidin ist noch ein Dimethylamidobenzol bekannt, welches sich in den höher siedenden Antheilen des Anilinöls vorfindet, dessen Beziehungen zu irgend einem der isomeren Xylole jedoch bis jetzt nicht festgestellt sind. Methyl- und Dimethylxylidin sind ausserdem von Hofmann[2]) unter den Basen aufgefunden worden, welche sich bei höherer Temperatur durch Umlagerung aus dem Trimethylphenylammoniumjodid bilden.

Von dem Aethylamidobenzol sind zwei isomere Modificationen bekannt, welche den beiden Nitroäthylbenzolen entsprechen.

Alle diese Basen gleichen in ihren Eigenschaften und Umsetzungen dem Anilin und bilden diesem analoge Derivate.

Xylidin, Amidoxylol.

Zusammensetzung: $C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$ oder $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\NH_2\end{cases}$

Paraxylidin[3]).

Durch Behandlung von Nitroparaxylol mit Zinn und Salzsäure, entsteht neben einer festen chlorhaltigen Base eine flüssige Verbindung, wahrscheinlich Paraxylidin; jedoch liegen über dasselbe keine genauen Angaben vor. Besser untersucht ist das bei dieser Reduction gleichzeitig entstehende Chlorparaxylidin[4]), welches höher siedet, als das Paraxylidin selbst, auch mit Wasserdämpfen nicht so leicht flüchtig ist, und daher leicht von demselben getrennt werden kann. Ausserdem ist aus dem bei 123,5° schmelzenden Dinitroparaxylol, welches neben einem bei 93° schmelzenden Nitroproduct durch Einwirkung von Salpeteräure sowohl aus reinem Paraxylol, als auch aus dem Gemenge von Ortho-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1855, 635. [2]) Berl. chem. Ges. 5, 713. [3]) Jannasch, Ann. Chem. Pharm. 176, 55. [4]) Jannasch, Ann. Chem. Pharm. 171, 79.

und Paraxylol, wie es durch Behandlung von Ortho- und Parabromtoluol mit Jodmethyl und Natrium erhalten wird, entsteht, ein Amidonitroparaxylol dargestellt worden. Das bei 93⁰ schmelzende Dinitroparaxylol [1]) und die Trinitroverbindung [1]) des Xylols liefern bei der Behandlung mit reducirenden Mitteln schlecht charakterisirte basische Verbindungen.

Chlorparaxylidin, Chloramidoparaxylol, $C_8H_{10}ClN$, dessen Entstehung bereits angeführt wurde, krystallisirt aus kochendem Wasser in schönen seideglänzenden Blättern, welche bei 92 bis 93⁰ schmelzen. Es ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, wird kaum von kaltem, jedoch in nicht unbeträchtlicher Menge von heissem Wasser aufgelöst. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Das Chlorxylidin verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche sich durch schöne Krystallformen auszeichnen, jedoch so wenig beständig sind, dass sie bereits durch Kochen mit Wasser zerlegt werden. Salzsaures Chlorxylidin,

$$\left.\begin{matrix}C_8H_8Cl\\H_3\end{matrix}\right\} NCl + 2H_2O,$$

krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in zolllangen, sich kreuzenden, breiten Nadeln von röthlichem Glanze; wird es auf 100⁰ erhitzt, so entweicht ein Molecül Wasser. Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Schwefelsaures Chlorxylidin, $\left(\left.\begin{matrix}C_8H_8Cl\\H_3\end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2$, wird aus heisser Lösung in kleinen zarten Nadeln mit schwach rosarothem Schimmer krystallisirt erhalten. Es ist schwerer löslich in Wasser als das salzsaure Salz. Das oxalsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix}C_8H_8Cl\\H_3\end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2C_2O_2$, ist noch schwerer löslich als das schwefelsaure und krystallisirt aus kochendheiss gesättigter Lösung in schwach rosa gefärbten rhombischen Tafeln. Das essigsaure Salz bildet Nadeln. Das salpetersaure Salz krystallisirt am schönsten und bildet grosse, klare, Rhomboedern ähnliche Krystalle.

Nitroparaxylidin, Nitroamidoparaxylol [2]), $\left.\begin{matrix}C_8H_8NO_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Reduction des bei 123⁰ schmelzenden Dinitroparaxylols mit alkoholischem Schwefelwasserstoff und bildet, aus Alkohol krystallisirt, lange, goldgelbe, glänzende Nadeln, welche bei 96⁰ schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung sublimirt werden können. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, namentlich in siedendem. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in langen schwach gelb gefärbten Nadeln, welche leicht löslich in Wasser sind.

[1]) Fittig, Ahrens und Matheides, Ann. Chem. Pharm. **147**, 15.
[2]) Fittig, Ahrens u. Matheides, Ann. Chem. Pharm. **147**, 22.

Metaxylidin [1]), Amidometaxylol.

Die Base bildet eine farblose, bei 216° siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft bräunt. Das specif. Gew. ist bei 18,5° = 0,984. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich jedoch in Alkohol. Die Acetylverbindung schmilzt bei 123°. Zur Darstellung wird Nitrometaxylol [2]), welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf reines Metaxylol und auf das im Steinkohlentheer vorkommende Gemenge von Para- und Metaxylol erhalten werden kann, mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die Base bildet wohl charakterisirte Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl,$$

krystallisirt in feinen Nadeln oder breiten durchsichtigen Blättchen. Das salpetersaure Salz krystallisirt in weissen seideglänzenden Blättchen. Das schwefelsaure Metaxylidin bildet röthlich gefärbte Nadeln. Das oxalsaure Salz bildet blätterige Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 3,845 Thle. Salz.

Nitroamidometaxylol, Nitrometaxylidin [3]), $\left.\begin{matrix} C_8H_8NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in orangerothen Nadeln; beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung wird es in intensiv rothen, compacten, gut ausgebildeten Krystallen erhalten, welche dem monoklinen Systeme anzugehören scheinen und bei 123° schmelzen. Zur Darstellung wird Dinitroxylol (Schmelzpunkt 93°), welches ebenso wie die Mononitroverbindung durch Nitriren von reinem Metaxylol und von dem im Steinkohlentheer enthaltenen Gemenge von Para- und Meta-xylol gewonnen wird, mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt. Das Nitroamidometaxylol bildet gut krystallisirende Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_8H_8NO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in schwach gelb gefärbten Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das schwefelsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_8H_8NO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2,$$

[1]) Deumelandt, Ann. Chem. Pharm. **144**, 273. Tavildarow, Zeitschr. d. Chem. n. F., 1870, 418.

[2]) Tawildarow hat durch Ueberführung des bei 123° schmelzenden Amidonitroxylols in die Diazoverbindung und Zersetzung derselben mit Alkohol ein von ihm als β-Nitroxylol bezeichnetes Nitroproduct erhalten, welches durch Reduction ebenfalls ein flüssiges Xylidin liefert. Die Acetylverbindung desselben schmilzt bei 123°.

[3]) Luhmann, Ann. Chem. Pharm. **144**, 275. Fittig, Ahrens und Matheides, ibid. **147**, 18. Fittig u. Vellguth, ibid. **148**, 6.

krystallisirt aus Alkohol in garbenartig gruppirten Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das oxalsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_8H_8NO_2\\H_3\end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2C_2O_2,$$

wird aus Alkohol in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Dinitrometaxylidin, Dinitroamidometaxylol[1]),

$$\left.\begin{matrix}C_8H_7(NO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N,$$

entsteht neben Nitrodiamidoxylol beim Behandeln des bei 176° schmelzenden Trinitroxylols mit alkoholischem Schwefelammonium, und wird aus seiner alkoholischen Lösung in gelben, nadelförmigen Krystallen erhalten, welche bei 191 bis 192° schmelzen. Dieselben sind fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; sie besitzen keine basischen Eigenschaften.

Identisch mit dem Dinitroamidoxylol ist die von Bussenius und Eisenstuck[2]) beschriebene sogenannte gelbe Base, welche als Nebenproduct bei der Reduction des aus Sehnder Steinöl dargestellten Trinitropetrols erhalten wurde.

Xylidin des Anilinöls[3]). Dasselbe wird durch fractionirte Destillation der höher siedenden Anilinöle erhalten und bildet eine constant bei 212° siedende Flüssigkeit. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 112 bis 113°. Ein Gemenge von Xylidin und Anilin liefert unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln schön rothe Farbstoffe.

Wahrscheinlich ist die Base kein einheitliches Product, sondern, entsprechend den beiden im Steinkohlentheer vorkommenden Xylolen, ein Gemenge von zwei isomeren Xylidinen.

Salze sind nicht bekannt, es sind jedoch einige Abkömmlinge der Base dargestellt worden.

Bromxylidin[4]), $\left.\begin{matrix}C_8H_8Br\\H_2\end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in kleinen weissen, mikroskopischen Nadeln, welche bei 96 bis 97° schmelzen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem; Alkohol und Aether lösen es leicht. Zu seiner Darstellung wird Acetbromxylidid mit Natronlauge zersetzt und, falls die Acetylverbindung Acetodibromxylidid enthält, das Monobromxylidin durch Salzsäure, worin es löslich ist, von der darin unlöslichen Dibromverbindung befreit und aus der Lösung durch Ammoniak gefällt. Das salzsaure Bromxy-

[1]) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. **133**, 45. Fittig, Ahrens und Matheides, Ann. Chem. Pharm. **147**, 24. [2]) Ann. Chem. Pharm. 113, 165. [3]) Hofmann und Martius, Berl. chem. Ges. **2**, 411. Genz, ibid. 686. [4]) Genz, Berl. chem. Ges. **3**, 225.

lidin krystallisirt in schönen weissen Nadeln. Das Platindoppelsalz ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag.

Dibromxylidin[1]), $\left.\begin{matrix}C_8H_7Br_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol in glatten Nadeln. Es ist selbst in siedendem Wasser wenig löslich. Das salzsaure Salz wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Zur Darstellung des Dibromxylidins wird Acetodibromxylidid, welches sich leicht aus der Acetylverbindung durch Schütteln mit der berechneten Menge Bromwasser bildet, durch Natronlauge zerlegt.

Dimethylxylidin[2]), $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$, ist eine bei 203^0 siedende Flüssigkeit, welche sich leicht mit Jodmethyl zu dem Jodür einer Ammoniumbase vereinigt. Die Darstellung des Dimethylxylidins erfolgt auf dem bekannten Wege durch Einwirkung von Jodmethyl auf Xylidin und Zersetzen des gebildeten jodwasserstoffsauren Salzes mit Alkalien.

Ein isomeres, von Hofmann[3]) durch Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid dargestelltes Dimethylxylidin, siedet bei 196^0 und verbindet sich schwer mit Jodmethyl.

Trichloräthylidendixylidin[4]), $\left.\begin{matrix}(C_8H_9)_2\\(CHCCl_3)_2''\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht durch Einwirkung von Chloral auf Xylidin (Siedepunkt 212 bis 216^0) und krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 95 bis 99^0 schmelzen. Wahrscheinlich ist die Verbindung ein Gemenge von zwei Isomeren.

Aethylamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix}C_6H_4C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$ oder $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Es sind zwei Amidoverbindungen des Aethylbenzols[3]) dargestellt worden, und zwar durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die beiden beim Nitriren des Aethylbenzols entstehenden Nitroverbindungen.

α-Aethylamidobenzol[5]) entsteht durch Reduction des bei 245^0 siedenden Nitroäthylbenzols und bildet eine wasserklare helle Flüssigkeit, welche sich an der Luft rasch bräunt. Es siedet bei 213 bis 214^0 und hat bei 22^0 ein specif. Gew. = 0,975.

Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NNO_3$, bildet feine weisse Krystallnadeln, welche in warmem Wasser leicht löslich sind.

1) Genz, Berl. chem. Ges. 3, 225. 2) Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 714. 3) Berl. chem. Ges. 5, 712. 4) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 173, 283. 5) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 156, 206. Hofmann u. Martius, Zeitschr. f. Chem., n. F., 1869, 693. Berl. chem. Ges. 2, 411.

Eine mit dem α-Amidoäthylbenzol [1]) identische Verbindung ist von Hofmann durch Erhitzen von salzsaurem Aethylanilin auf 300 bis 330° während 12 bis 18 Stunden dargestellt worden.

β-Amidoäthylbenzol wird durch Reduction des bei 227 bis 228° siedenden Nitroäthylbenzols erhalten. Es ist ebenfalls flüssig, färbt sich an der Luft und siedet bei 210 bis 211°. Sein specif. Gew. ist bei 22° = 0,983. Das salpetersaure Salz bildet flache unregelmässige, sechsseitige, weisse Krystalle, welche in heissem Wasser sehr leicht löslich sind.

Amine der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

Von den isomeren Kohlenwasserstoffen C_9H_{12} sind das Cumol der Cuminsäure (Propylbenzol, $C_6H_5C_3H_7$) und die beiden bis jetzt bekannten Trimethylbenzole, das Mesitylen und Pseudocumol, $C_6H_3(CH_3)_3$, in die Amidoverbindungen übergeführt worden. Die am längsten bekannte Base ist das Cumidin, welches Nicholson bereits im Jahre 1847 dargestellt hat. Das Amidomesitylen wurde zuerst von Fittig erhalten. Derselbe hat ebenfalls in Gemeinschaft mit Laubinger, die Identität des von Schaper aus dem Pseudocumol des Steinkohlentheers dargestellten Amidopseudocumols mit der aus reinem Pseudocumol erhaltenen Base nachgewiesen.

Ausserdem ist in dem Gemenge von Basen, welche bei höherer Temperatur aus salzsaurem Anilin und Methylalkohol entstehen, ein Abkömmling des Cumidins, das Dimethylcumidin, $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$, aufgefunden worden.

Mesidin, Amidomesitylen [2]).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$ oder $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(CH_3)_3\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Dasselbe bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei — 15° noch nicht erstarrt und bei 229 bis 230° siedet. Es hat beinahe dasselbe specifische Gewicht wie Wasser, ist wenig löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol.

Das Mesidin entsteht durch Einwirkung von reducirenden Substanzen auf Nitromesitylen und wird ausserdem durch Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid bei hoher Temperatur (dem Schmelzpunkt des Bleis) durch moleculare Umlagerung gebildet:

[1]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 526.

[2]) Fittig u. Storer, Ann. Chem. Pharm. 147, 1. Ladenburg, Berl. chem. Ges. 7, 1135. Biedermann u. Ledoux, Berl. chem. Ges. 8, 57. Hofmann, Berl. chem. Ges. 8, 61. Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 179, 163.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Trimethylphenyl-ammoniumjodid}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Jodwasserstoffsaures Mesidin.}}$$

Zu seiner Darstellung wird am besten Nitromesitylen mit Zinn und Salzsäure reducirt. Zur völligen Entfernung des Zinns wird das Reductionsproduct so lange eingedampft, bis alle überschüssige Salzsäure verjagt ist, darauf die wässerige Lösung des Rückstandes mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach der Entfernung des Schwefelzinns die freie Base durch Ammoniak gefällt. Die Salze krystalliren gut.

Das salzsaure Amidomesitylen, $\left.\begin{matrix} C_9H_{11} \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in grossen, sehr schön ausgebildeten, farblosen und durchsichtigen Säulen. Salzsaures Amidomesitylen-Chlorzinn, $\left(\left.\begin{matrix} C_9H_{11} \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 SnCl_2$, bildet farblose, nadelförmige, ziemlich schwer lösliche Krystalle, welche durch reines Wasser zersetzt werden, sich aber aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren lassen. Oxalsaures Amidomesitylen, $\left(\left.\begin{matrix} C_9H_{11} \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2C_2O_2$, entsteht durch doppelte Zersetzung aus salzsaurem Amidomesitylen und oxalsaurem Ammoniak; es bildet farblose, glänzende Krystallblättchen. Durch Auflösen in Wasser wird es zersetzt.

Beim Erhitzen von Mesidin mit Anilin und Quecksilberchlorid entsteht ein prachtvoll rother Farbstoff.

Derivate des Amidomesitylens.

Nitromesidin, Nitroamidomesitylen[1]): $\left.\begin{matrix} C_9H_{10}NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, bildet grosse, dicke, glänzende, goldgelbe Prismen, welche bei 72 bis 73° schmelzen und sich bei 100° ohne Zersetzung verflüchtigen. Die Base ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie entsteht durch längere Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitromesitylen in Ammoniak haltiger alkoholischer Lösung, eine Reaction, welche mehrere Tage in Anspruch nimmt, und kann ausserdem durch Zersetzung von Nitroacetmesidid mit Salzsäure dargestellt werden.

Das Nitromesidin liefert mit Säuren Salze, welche sauer reagiren und meist schon durch Wasser zersetzt werden. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_9H_{10}NO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt in farblosen Nadeln und giebt mit Platin-

[1]) Maule, Ann. Chem. Pharm. **71**, 137. Ladenburg, Berl. chem. Ges. **7**, 1134. Ann. Chem. Pharm. **179**, 163. Biedermann u. Ledoux, Berl. chem. Ges. **8**, 58.

chlorid ein in gelben Krystallschuppen anschiessendes Platindoppelsalz. Das schwefelsaure Salz bildet seideglänzende Krystalle, welche durch Wasser leicht zersetzt werden. Das phosphorsaure Salz krystallisirt in orangegelben Blättern.

Dinitromesidin, Dinitroamidomesitylen [1]), $\left.\begin{matrix} C_9H_9(NO_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$,
krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben, gut ausgebildeten, kurzen Prismen, welche bei 193 bis 194° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Die Verbindung ist in Wasser, selbst siedendem, so gut wie unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, weniger in kaltem. Sie besitzt nur ganz schwach basische Eigenschaften.

Das Dinitroamidomesitylen entsteht neben dem Nitrodiamidomesitylen durch Behandlung von Trinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium und kann von dem Nitrodiamidomesitylen durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure, in welcher es unlöslich ist, getrennt werden.

Dimethylmesidin, Dimethylamidomesitylen [2]),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_3 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amidomesitylen, welches bei hoher Temperatur aus Trimethylphenylammoniumjodid erhalten war, hat Hofmann das Dimethylamidomesitylen dargestellt. Dasselbe ist eine Flüssigkeit, welche bei 213 bis 214° siedet und bei — 10 noch nicht fest wird. Das Volumgewicht ist = 0,9076. Die Base bildet sehr leicht lösliche Salze und liefert ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz. Sie ist merkwürdigerweise nicht mehr im Stande, Jodmethyl aufzunehmen und unterscheidet sich dadurch von dem mit ihr isomeren Dimethylcumidin [3]) (S. 245), welches in den hoch siedenden Producten des fabrikmässig dargestellten Dimethylanilins enthalten ist.

Paracumidin, Amidopseudocumol [4]).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_9H_{11} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ oder $C_6H_2\left\{\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$

Dasselbe krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in langen seideglänzenden Nadeln, welche bei 62° schmelzen. Die Base ist ebenfalls leicht löslich in Alkohol. Zu ihrer Darstellung wird Nitropseudocumol (Schmelzpunkt 71°) mit Zinn und Salzsäure reducirt, das entstehende Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus der salzsauren Verbindung die Base

1) Fittig, Ann. Chem. Pharm. **141**, 138. 2) Hofmann, Berl. chem. Ges. **5**, 718. 3) Hofmann u. Martius, Berl. chem. Ges. **4**, 742. 4) Schaper, Zeitschr. f. Chem., n. F., **3**, 12. Fittig u. Laubinger, Ann. Chem. Pharm. **151**, 260.

durch Ammoniak gefällt. Das salzsaure Cumidin bildet lange prismatische Krystalle. Das schwefelsaure und oxalsaure Salz krystallisiren in Nadeln.

Nitroamidopseudocumol[1], $\left.\begin{matrix}C_9H_{10}NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus siedendem Wasser und aus Alkohol in prachtvollen, goldgelben, glänzenden Nadeln, welche bei 137° schmelzen. Die Verbindung ist in siedendem Wasser ziemlich schwierig löslich, in kaltem fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Sie lässt sich unzersetzt sublimiren. Die Base entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Trinitropseudocumol in ammoniakalischem Alkohol neben geringen Mengen einer anderen Base, welche wahrscheinlich Dinitroamidopseudocumol ist. Voraussichtlich erfolgt ihre Bildung in der Weise, dass zunächst Nitrodiamidopseudocumol entsteht, aus welchem dann die eine Amidogruppe mit einem Atom Wasserstoff als Ammoniak austritt, eine Reaction, welche ganz analog der Seite 158 beschriebenen Entstehungsweise des Phenylendiamins aus Dinitroanilin ist. Die Salze des Nitroamidopseudocumols krystallisiren gut. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_9H_{10}NO_2\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, bildet fast farblose quadratische Tafeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das schwefelsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_9H_{10}NO_2\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 O_2SO_2 + H_2O,$$

krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, stark glänzenden Blättchen, welche in kaltem Wasser sehr wenig und auch in heissem ziemlich schwer löslich sind. Das schwefelsaure Salz ist weniger löslich als das salzsaure, so dass in der kalt gesättigten Lösung des letzteren durch verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag entsteht.

Cumidin, Amidocumol, Amidopropylbenzol.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_6H_4C_3H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N$ oder $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Das Cumidin wurde von Nicholson[2] dargestellt. Es ist ein blassgelbes, stark lichtbrechendes Oel von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Dasselbe erstarrt in einer Kältemischung zu weissen Krystalltafeln und scheint in ganz reinem Zustande auch bei gewöhnlicher Temperatur, ein fester Körper zu sein. Es siedet unzersetzt bei 225° (761,1 Mm Dr.). Das specif. Gew. ist 0,9526. Die Base ist

[1] Fittig u. Laubinger, Ann. Chem. Pharm. **151**, 260. [2] Nicholson, Ann. Chem. Pharm. **65**, 58.

löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und fetten Oelen. Wasser löst geringe Mengen. Sie verdampft, wenn auch langsam, bei gewöhnlicher Temperatur.

Zur Darstellung des Cumidins wird Nitrocumol mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt, die Base in das oxalsaure Salz übergeführt, dieses durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt und mit Kali zersetzt. Das Cumidin verhält sich in seinen Umsetzungen dem Anilin ähnlich. Mit Brom entsteht ein Substitutionsproduct, wahrscheinlich Tribromcumidin. Durch Einleiten von Cyan [1]) in eine alkoholische Lösung von Cumidin entstehen lange Nadeln von Cyancumidin, welches mit Chlorwasserstoffsäure ein schwer lösliches Salz bildet.

Die Salze des Cumidins sind krystallinisch, löslich in Wasser und noch leichter löslich in Alkohol.

Das salzsaure Cumidin, $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in grossen, wohl ausgebildeten, farblosen und geruchlosen Prismen, welche an feuchter Luft röthlich werden. Das salzsaure Cumidin-Platinchlorid bildet gelbe Nadeln. Das salpetersaure Salz krystallisirt in langen Nadeln. Das schwefelsaure Cumidin ist ebenfalls krystallinisch.

Nitrocumidin [2]) entsteht durch Behandlung von Dinitrocumol mit Schwefelammonium und bildet gelbe, unter 100° schmelzende Schuppen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Brom entsteht ein krystallisirendes Substitutionsproduct, welches keine basischen Eigenschaften besitzt, während das Nitrocumidin gut krystallisirende Salze bildet.

Dimethylcumidin [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_3\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$.

Dasselbe ist in dem Gemenge von Basen enthalten, welche durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Methylalkohol bei hoher Temperatur entstehen. Es wurde in den zwischen 225 bis 230° und 240 bis 245° siedenden Antheilen dieser Basen aufgefunden. Mit Jodmethyl entsteht Cumyltrimethylammoniumjodid, $\left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_3\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NJ$.

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 66, 145. [2]) Cahours, Jahresber. 1847, 665. [3]) Hofmann u. Martius, Berl. chem. Ges. 4, 747.

Amine der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, welche mehr als 9 Atome Kohlenstoff enthalten.

Ueber die Ammoniakderivate dieser Kohlenwasserstoffe liegen nur sehr wenige Angaben vor.

Cymidin, Amidocymol, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{13} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Eine Amidoverbindung des Cymols, $C_{10}H_{14}$, wurde bereits im Jahre 1856 von Barlow [1]) als geruchlose, gelbe Flüssigkeit durch Reduction des Nitrocymols dargestellt und als Cymidin beschrieben. Diese Verbindung ist jedoch nicht als ein einheitliches Product anzusehen, da nach neueren Versuchen das dazu verwandte Nitrocymol aus zwei isomeren Körpern [2]) besteht.

Amidoamylbenzol [3]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4(C_5H_{11}) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Dasselbe entsteht durch zweistündiges Erhitzen von salzsaurem Amylphenylamin auf 300 bis 340° und bildet ein zwischen 260 bis 265° siedendes Oel. Das schwefelsaure und salzsaure Salz sind krystallinisch. Das Platindoppelsalz ist ebenfalls eine gut krystallisirende Verbindung. Das Amidoamylbenzol kann 3 Mol. Methyl aufnehmen und bildet ein gut krystallisirendes Jodid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(C_5H_{11}) \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} NJ$.

Dimethylcymidin [4]), $\left.\begin{matrix} C_6H(CH_3)_4 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N$.

Die Base findet sich unter den Reactionsproducten, welche bei hoher Temperatur aus Methylalkohol und salzsaurem Anilin entstehen und ist in den bei 255 bis 260° und bei 270 bis 275° siedenden Antheilen enthalten. Mit Jodmethyl entsteht eine Ammoniumbase, $\left.\begin{matrix} C_6H(CH_3)_4 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} NJ$.

1) Ann. Chem. Pharm. 98, 245. 2) Landolph, Berl. chem. Ges. 6, 936. 3) Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 529. 4) Hofmann und Martius, Berl. chem. Ges. 4, 747.

D i a m i n e.

Phenylendiamine und Homologe.

Die aromatischen Diamine sind zweisäurige Basen; sie verbinden sich mit zwei Aequivalenten Säure zu Salzen.

In dem Kohlenwasserstoffradical können, wie in den Monaminen, die Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Radicale ersetzt werden, indem Substitutionsproducte der Diamine entstehen. Zu ihrer Darstellung bieten sich dieselben Wege, welche zur Ueberführung der Monamine in Substitutionsproducte dienen. Durch Eintritt von negativen Elementen oder Radicalen wird der basische Charakter der Diamine verändert, indem sie aus zweisäurigen Basen in einsäurige übergehen. Mit salpetrigsaurem Aethyläther werden einzelne der substituirten Diamine in analoger Weise wie die Monamine unter Elimination der Amidogruppe und Substitution derselben durch Wasserstoff zersetzt.

Die vom Ammoniak stammenden Wasserstoffatome der Diamine können durch Alkoholradicale und Säureradicale ersetzt werden, und zwar sind die vier Wasserstoffatome [1]) der Diamine sämmtlich durch die ersteren zu substituiren, indem Ammoniakbasen entstehen, welche ihrerseits die Fähigkeit besitzen, zwei weitere Alkoholradicale aufzunehmen und Diammoniumbasen zu bilden. Derartige Abkömmlinge entstehen nicht nur analog den secundären und tertiären Monaminen durch Einwirkung von Halogenverbindungen der Alkoholradicale auf die Diamine selbst, sondern es können auch einzelne derselben durch Reduction der Nitro- oder Nitrosoverbindungen der tertiären Monamine erhalten werden, z. B. das Dimethylphenylendiamin [2]), welches durch Reduction von Nitrosodimethylanilin entsteht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO)\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrosodimethyl-anilin}} + 4H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4\\(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Dimethylphenylen-diamin}} + H_2O.$$

Es sind bis jetzt nur methylhaltige Diamine dargestellt worden.

Von Diaminen, in welchen die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch zweiwerthige Kohlenwasserstoffradicale ersetzt sind, existiren bis

[1]) Hofmann, Jahresber. f. Chem. 1863, 422. [2]) Schraube, Berl. chem. Ges. 8, 619.

jetzt nur einige wenige. Besser untersucht sind die Diaminderivate [1]) mit dreiatomigen Kohlenwasserstoffradicalen, welche sich den (S. 205 u. folg.) beschriebenen Anilinderivaten anschliessen, jedoch auch auf anderen Wegen dargestellt werden. Dieselben entstehen zunächst durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf gewisse Nitroverbindungen der Anilide, Toluidide etc., also der Nitromonamine, in welchen ein Atom Ammoniakwasserstoff durch ein Säureradical ersetzt ist, und zwar in der Weise, dass durch das Reductionsmittel sowohl der Sauerstoff des Säureradicals als auch der Nitrogruppe in Form von Wasser eliminirt wird, z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitroacetanilid}} + 6\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_6H_4)'' \\ (C_2H_3)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Aethenylphenylendiamin.}} + 3\,H_2O$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitrobenzanilid}} + 6\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_6H_4)'' \\ (C_7H_5)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Benzenylphenylendiamin.}} + 3\,H_2O$$

Nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen liefern nur die Orthonitroderivate der Monamine diese Verbindungen, während aus Meta- und Paranitroverbindungen durch nascirenden Wasserstoff Diamine gebildet werden, in denen ein Atom Wasserstoff durch ein Säureradical ersetzt ist.

Eine zweite [2]) Bildungsweise dieser Verbindungen beruht darauf, dass gewisse Diamine bei längerem Kochen mit wasserfreier Essigsäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser zersetzt werden, z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Orthophenylendiamin}} + \underbrace{CH_3COOH}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Aethenylphenylendiamin.}} + 2\,H_2O.$$

Es ist bemerkenswerth, dass auch dieser Reaction nur die sogenannten Orthoverbindungen unterliegen.

Durch Einwirkung [3]) von salpetriger Säure auf Diamine entstehen Stickstoffverbindungen, welche sich an die Azo- und Diazoverbindungen

[1]) Hobrecker, Berl. chem. Ges, 5, 920. Hübner u. Retschy, Berl. chem. Ges. 6, 1128. Stöver, ibid. 7, 463 u. 1314. Rudolph, ibid. 8, 471. Chichester, A. Bell, ibid. 7, 497 u. 1504. Mac Hugh, ibid. 7, 1266.

[2]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. 8, 677.

[3]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. 9, 219.

anschliessen und daher bei diesen genauer beschrieben werden. Die durch salpetrige Säure entstehenden Producte sind verschieden, je nachdem das Diamin eine Ortho-, Para- oder Metaverbindung ist, und soll die Bildungsweise und Zusammensetzung derselben bei der Beschreibung derjenigen Diamine, aus welchen sie entstehen, kurz angeführt werden.

Phenylendiamin, Diamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_8N_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$ oder $C_6H_4 \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$

Das Phenylendiamin ist in drei isomeren Modificationen bekannt, welche den drei isomeren Dinitrobenzolen und Nitroanilinen entsprechen. Die am längsten bekannte Base ist das Metaphenylendiamin (α-Phenylendiamin). Sie wurde bereits im Jahre 1844 von Zinin durch lang anhaltende Behandlung des Metadinitrobenzols (Schmelzpunkt 72°) mit Schwefelammonium, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, dargestellt und von ihm als Semibenzidam, später von Gerhardt als Azophenylamin beschrieben. Hofmann stellte dann 1861 durch Reduction des Dinitrobenzols mit Eisen und Essigsäure die Verbindung zuerst in reinem Zustande dar. Das Paraphenylendiamin wurde ebenfalls zuerst von Hofmann durch Reduction von Paranitroanilin mit Eisen und Essigsäure erhalten und zum Unterschied von der Metaverbindung (α-Phenylendiamin) β-Phenylendiamin genannt. Griess lehrte endlich in neuester Zeit die dritte Modification, das Orthophenylendiamin kennen.

Nach Gauhe [1]) entsteht auch durch Reduction von Dinitrophenol mit Jodphosphor das jodwasserstoffsaure Salz eines Phenylendiamins, welches jedoch nicht in freiem Zustande darstellbar ist.

Orthophenylendiamin.

Die Base krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, in der Regel etwas röthlich gefärbten, rechtwinkelig vierseitigen Täfelchen oder Blättchen, welche bei 99° schmelzen (bei 102° Hübner, bei 202 bis 203° Hübner und Retschy) und deren Siedepunkt bei 252° liegt. Die Verbindung ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Wasser. Das Orthophenylendiamin wurde zuerst von Griess durch trockne Destillation der β- und γ-Diamidobenzoesäure [2]) dargestellt. Es entsteht ausserdem durch Reduction von Orthodinitrobenzol [3]) oder Orthonitroanilin [4]) mit Zinn und

[1]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 66. [2]) Griess, Journ. pr. Chem., n. F. **3**, 143. Berl. Ber. **5**, 202. [3]) Rinne u. Zinke, Berl. chem. Ges. **7**, 1372. [4]) Zinke u. Sintenis, Berl. chem. Ges. **6**, 123.

Salzsäure und durch Behandlung von Bromnitroanilin [1]) (Schmelzpunkt 110°) mit Natriumamalgam, welches in grossem Ueberschuss (dem Dreifachen der theoretisch erforderlichen Menge) angewandt werden muss.

Wird das Orthophenylendiamin in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid behandelt, so entsteht das chlorwasserstoffsaure Salz einer neuen basischen Verbindung in rubinrothen Nadeln, welche durch Zersetzung mit Ammoniak die freie Base in hochgelben mikroskopischen Nadeln liefert. Dieselbe hat nach Griess die Formel $C_{12}H_{10}N_4$ und entsteht nach folgender Gleichung:

$$2(C_6H_8N_2) + O_3 = C_{12}H_{10}N_4 + 3H_2O.$$

Durch Einwirkung [2]) von salpetriger Säure auf Orthophenylendiamin entsteht eine gut krystallisirende Substanz, welche bei 98,5° schmilzt und welcher die Formel $C_6H_5N_3$ zukommt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right\} N_2 + NO_2H = C_6H_5N_3 + 2H_2O.$$

Durch Einwirkung von trocknem [3]) Jodcyan auf Orthophenylendiamin bildet sich eine in langen gelben Nadeln krystallisirende basische Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_4$ hat. Dieselbe liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze, welche eine violette bis dunkelblaue Farbe besitzen.

Wird Orthophenylendiamin mit Oxydationsmitteln behandelt, so entsteht kein Chinon.

Die Salze des Orthophenylendiamins krystallisiren gut. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, bildet grosse strahlenförmig vereinigte Krystalle oder kleine Nadeln. Das salzsaure Platindoppelsalz,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right)\right\} N_2Cl_2 \,.\, PtCl_4,$$

wird beim Vermischen der beiden Lösungen in braunrothen Nädelchen erhalten. Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2 + 1^1/_2 H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen.

Bromorthophenylendiamin [4]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3Br\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Bromnitroanilin und bildet feine Nadeln, welche bei 63° schmelzen. Die Base ist einsäurig. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3Br\\H_4\end{matrix}\right\} N_2HCl$, bildet farblose Nadeln. Das

[1]) V. Meyer u. Wurster, Berl. chem. Ges. 5, 635. Hübner u. Retschy, Berl. chem. Ges. 6, 796. [2]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. 9, 222. [3]) Hübner u. Frerichs, Berl. chem. Ges. 9, 776. [4]) Hübner und Retschy, Berl. chem. Ges. 6, 796. Remmers, Berl. chem. Ges. 7, 347.

schwefelsaure Salz, $\left(\begin{matrix} C_6H_3Br \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2\Big) H_2O_2SO_2$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen. Durch längere Einwirkung von nascirendem Wasserstoff geht das Bromorthophenylendiamin in Orthophenylendiamin über.

Aethenylorthophenylendiamin [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch Behandlung von Orthonitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure. Die Base bildet lange glänzende Nadeln, welche in Aether zerfliesslich, in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 170°. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2Cl$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln und giebt mit Platinchlorid eine in orangefarbenen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung, welche in Wasser schwer löslich ist. Das schwefelsaure Salz bildet farblose, in Wasser zerfliessliche Nadeln. Das salpetersaure Salz ist in Wasser weniger löslich als die schwefelsaure Verbindung und krystallisirt in derben, glänzenden Nadeln von schwach gelber Farbe.

Aethenylbromorthophenylendiamin [2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_3Br \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen. Durch Ammoniak aus der Lösung seines salzsauren Salzes abgeschieden, bildet es undeutliche Nadeln. Es schmilzt bei 206°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich dagegen in kochendem und in Alkalien. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Bromnitroacetanilid (Schmelzpunkt 102°), wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3BrNO_2 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N + 6H = \left.\begin{matrix} (C_6H_3Br)'' \\ (C_2H_3)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2 + 3H_2O.$$

Das chlorwasserstoffsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und Salzsäure. Es krystallisirt beim langsamen Verdunsten in derben Nadeln von röthlicher Farbe. Das Platindoppelsalz bildet schwer zersetzliche röthliche Nadeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol und besonders Aether schwer löslich sind. Das salpetersaure Salz krystallisirt in schwer löslichen, farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln.

1) Hübner und Rudolph, Berl. chem. Ges. 8, 471. 2) Remmers, Berl. chem. Ges. 7, 347.

Benzenylorthophenylendiamin, Anhydrobenzoylorthophenylendiamin [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_7H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in glänzenden, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, welche über 240° schmelzen. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol. Zu ihrer Darstellung wird Orthonitrobenzanilid (Schmelzpunkt 94 bis 95°) mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die Salze krystallisiren gut. Das salzsaure Salz, $C_{13}H_{10}N_2HCl$, bildet feine Nadeln, das Platindoppelsalz gelbe Nädelchen. Das salpetersaure Salz, $C_{13}H_{10}N_2.HNO_3$, krystallisirt in durchsichtigen, farblosen Nadeln, ebenso das schwefelsaure Salz,

$$(C_{13}H_{10}N_2)_2H_2SO_4.$$

Beim Erhitzen der Base mit Benzoylchlorür auf 200° konnte keine Benzoylverbindung erhalten werden. Durch Behandlung der freien Base mit Salpetersäure entsteht eine Nitroverbindung, $C_{13}H_9(NO_2)N_2$, welche durch Zinn und Salzsäure in eine Amidoverbindung $C_{13}H_9(NH_2)N_2$, übergeführt werden kann. Letztere ist eine zweisäurige Base und liefert gut krystallisirende Salze.

Wird das Benzenylorthophenylendiamin [2]) mit überschüssigem Jodamyl drei Stunden auf 180° erhitzt, so bleibt beim Behandeln des Röhreninhalts mit Wasser eine noch nicht untersuchte Base zurück, während sich das jodwasserstoffsaure Salz des Amylbenzenylorthophenylendiamins auflöst, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_4)'' \\ (C_7H_5)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2 + JC_5H_{11} = \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_7H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N_2JH.$$

Aus dem Salz wird durch Fällung mit kohlensaurem Natron die freie Base erhalten, welche aus Alkohol in mikroskopischen rhombischen Tafeln krystallisirt. Sie schmilzt bei 270°. Sie ist einsäurig und bildet gut krystallisirende Salze. Das jodwasserstoffsaure Salz bildet lange hellgelbe, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln von ungemein bitterem Geschmack. Das chlorwasserstoffsaure und salpetersaure Salz krystallisiren in langen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, während das schwefelsaure Salz schwer lösliche Nadeln bildet.

Das Aethylbenzenyldiphenylendiamin entsteht auf dieselbe Weise, wie die Amylverbindung. Das salzsaure und basisch schwefelsaure Salz bilden ebenfalls lange farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

[1]) Hübner u. Retschy, Berl. chem. Ges. 6, 789 u. 1128. Stöver, Berl. chem. Ges. 7, 463 u. 1314. [2]) Sennewald, Berl. chem. Ges. 9, 775.

Paraphenylendiamin (β-Phenylendiamin).

Dasselbe [1]) bildet Krystalle, welche bei 140° schmelzen (nach Biedermann und Ledoux bei 147°) und bei 267° sieden. Die Verbindung entsteht durch trockene Destillation von α-Diamidobenzoesäure, durch Reduction von Paradinitrobenzol [2]), von Paranitroanilin oder von α-Dinitroanilin, in letzterem Falle unter Abspaltung von Ammoniak. Sie bildet sich ferner durch anhaltende Einwirkung von Schwefelammonium auf Dinitroazobenzol [3]), indem zuerst Diphenin entsteht, welches durch Aufnahme von Wasserstoff in zwei Molecüle Phenylendiamin zerfällt, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$\underbrace{C_{12}H_6(NO_2)_2N_2}_{\text{Dinitroazobenzol}} + 12\,H = \underbrace{C_{12}H_{10}(NH_2)_2N_2}_{\text{Diphenin.}} + 4\,H_2O$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}(NH_2)_2N_2}_{\text{Diphenin}} + 2\,H = \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2\right)}_{\text{Phenylendiamin}}$$

Zur Darstellung des Paraphenylendiamins aus Paranitroanilin [4]) wird letzteres mit Zinn und Salzsäure reducirt. Nach der Entfernung des Zinns wird das salzsaure Salz nicht mit wässrigem Alkali zersetzt, da in diesem Falle die Base in einer sehr leicht veränderlichen Form erhalten wird, sondern das trockne Salz wird mit kohlensaurem Kali gemischt und das Gemenge der trocknen Destillation unterworfen. Man erhält die Substanz gleich in reinem Zustande.

Das Paraphenylendiamin unterscheidet sich von den beiden mit ihm isomeren Verbindungen wesentlich dadurch, dass es beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein leicht Chinon liefert. Wenige Milligramme der Base geben schon ein Sublimat dieses Körpers, welcher nach folgender Gleichung entsteht:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,SO_2(OH)_2 + MnO_2 = C_6H_4O_2 + SO_2(ONH_4)_2 + MnSO_4.$$

Wird Paraphenylendiamin [5]) in trocknem Zustande mit Jodcyan behandelt, so entsteht ebenso, wie aus der Orthoverbindung, ein in gut ausgebildeten gelben Nadeln krystallisirender Körper.

Das chlorwasserstoffsaure, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, und das bromwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Br_2$, bilden in Wasser leicht, in Alkohol we-

[1]) Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. 12, 639. [2]) Rinne u. Zinke, Berl. chem. Ges. 7, 869. [3]) Lermontoff, Berl. chem. Ges. 5, 321. [4]) Biedermann u. Ledoux, Berl. chem. Ges. 7, 1531. [5]) Hübner u. Frerichs, Berl. chem. Ges. 9, 779.

niger leicht lösliche, in Salzsäure fast unlösliche Prismen, welche sich an der Luft röthen. Das salzsaure Platindoppelsalz,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \,.\, PtCl_4,$$

bildet in Wasser leicht lösliche, hellgelbe Blättchen, welche leicht zersetzbar sind. Das jodwasserstoffsaure Salz ist schwer löslich und krystallisirt in breiten, glänzenden Blättchen.

Nitroparaphenylendiamin [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, wurde zuerst von Gottlieb dargestellt und bildet dunkelrothe Nadeln, welche bei 195° schmelzen. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Alkalien, wodurch es sich von der Dinitroverbindung unterscheidet. Das Nitroparaphenylendiamin entsteht durch Behandlung von Dinitroanilin mit Schwefelammonium, oder durch gelindes Erwärmen von Mononitrodiacetophenylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3OO_2 \\ (CHCO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, mit Natronlauge.

Das Nitrophenylendiamin bildet mit Säuren einsäurige Salze, welche jedoch bereits durch Wasser oder Alkohol zerlegt werden. Es muss daher bei der Darstellung desselben ein Ueberschuss von Säure in der Lösung vorhanden sein. Das chlorwasserstoffsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2HCl,$$

krystallisirt aus concentrirten heissen, viel Salzsäure enthaltenden Lösungen in gelbbraunen Nadeln. Aus sehr verdünnter saurer Lösung erhält man durch langsames Verdunsten grosse Prismen, welche in durchfallendem Licht hell braungrün sind, während einige Flächen das Licht blau reflectiren. Das Salz verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. Das salzsaure Platindoppelsalz ist sehr löslich und zersetzbar und lässt sich durch Abdampfen nicht in fester Form gewinnen. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2HNO_3$, krystallisirt in bläulich schillernden Blättchen. Das schwefelsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2\right)_2 H_2O_2SO_2,$$

bildet grosse fettglänzende, gelbliche Schuppen. Das oxalsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2\right)_2 H_2O_2C_2O_2,$$

zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in braungelben Prismen mit blauem Reflex.

[1]) Gottlieb, Ann. Chem. Pharm. 85, 27. Biedermann und Ledoux, Berl. chem. Ges. 7, 1532.

Dinitroparaphenylendiamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt in schönen rothen Nadeln, welche bei 294° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Zu ihrer Darstellung erhitzt man Dinitrodiacetophenylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_2 \\ (CH_3CO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 150°.

Beim Kochen mit Alkalien, in denen das Dinitrophenylendiamin löslich ist, bildet sich Dinitrodioxybenzol. Mit Säuren entstehen Salze, welche auf ein Molecül Base ein Molecül Säure enthalten.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt am besten.

Metaphenylendiamin (α-Phenylendiamin).

Die Base[2]) bildet in reinem Zustande eine farblose krystallinische Masse, welche bei 63° schmilzt (nach Zinke und Sintenis[3]) bei 61 bis 62°) und an der Luft rasch braun wird. Sie bleibt oft lange flüssig und erstarrt erst nach einiger Zeit. Der Siedepunkt liegt bei 276 bis 277° (Zinke und Sintenis), 287° (Hofmann). Das Metaphenylendiamin entsteht durch Destillation des salzsauren Salzes der gewöhnlichen Diamidobenzoesäure[3]) mit Baryt, durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Metanitroanilin, auf Metadinitrobenzol[4]) (Schmelzpunkt 89,9°) auf Dinitrobrombenzol[4]) (Schmelzpunkt 72°) und auf Dinitrobenzoesäure[5]) (Schmelzpunkt 179°), oder Dinitrobenzoesäure[6]) (Schmelzpunkt 202°), in den letzteren Fällen unter Abspaltung von Kohlensäure, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$\underbrace{C_6H_3(NO_2)_2COOH}_{\text{Dinitrobenzoesäure}} + 12\,H = \underbrace{C_6H_4(NH_2)_2}_{\text{Phenylendiamin.}} + CO_2 + 4\,H_2O$$

Die Base wurde ausserdem von Hofmann[7]) in den höher siedenden Anilinölen aufgefunden.

Zu ihrer Darstellung wird Dinitrobenzol mit Eisen und Essigsäure[2]) oder besser mit Zinn und Salzsäure[4]) behandelt. Das auf bekanntem Wege dargestellte salzsaure Metaphenylendiamin wird in concentrirter wässeriger Lösung mit kohlensaurem Natron zersetzt, die Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und die nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende Base durch Destillation gereinigt. Statt das chlorwasserstoffsaure Salz mit kohlensaurem Natron zu zersetzen, empfiehlt sich

[1]) Biedermann u. Ledoux, Berl. chem. Ges. 7, 1531. [2]) Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. 12, 639. Jahresber. d. Chem. 1863, 421. [3]) Wurster u. Ambühl, Berl. chem. Ges. 7, 213. [4]) Zinke u. Sintenis, Berl. chem. Ges. 5, 792. Gerdemann, Zeitschr. f. Chem., n. F., 1865, 51. [5]) Wurster, Berl. chem. Ges. 7, 148. [6]) Griess, Berl. chem. Ges. 7, 1223. [7]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 812.

auch, dasselbe mit Aetzbaryt zusammenzureiben und die auf dem Wasserbade getrocknete, fest gewordene Masse aus Verbrennungsröhren zu destilliren. Die Verbindung wird auf diese Weise sogleich in reinem Zustande erhalten.

Das Metaphenylendiamin liefert beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure kein Chinon. Bei Einwirkung von salpetriger Säure [1]) entsteht ein brauner Körper, das sogenannte Phenylenbraun (siehe Azoverbindungen), welches die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N_5$ besitzt und sich nach folgender Gleichung bildet:

$$2(C_6H_8N_2) + NO_2H = C_{12}H_{13}N_5 + 2H_2O.$$

Durch Einwirkung von Chlorcyan [2]) auf Phenylendiamin entsteht eine basische Verbindung, wahrscheinlich eine dem Melanilin analoge Phenylenbase. Beim Kochen mit Oxalsäure und Alkohol bildet sich Phenylenoxaminsäure [3]).

Die Salze des Metaphenylendiamins krystallisiren gut.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, wird beim Verdunsten der wässerigen Lösung in compacten, concentrisch gehäuften Krystallen erhalten. Das salzsaure Phenylendiamin-Zinnchlorid,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2 + SnCl_4,$$

scheidet sich aus der mit concentrirter Salzsäure versetzten wässerigen Lösung in gut ausgebildeten, gelblichen, glänzenden Prismen ab. Das Platindoppelsalz bildet glänzende Nadeln. Das jodwasserstoffsaure Salz ist leicht löslich und schwer krystallisirt zu erhalten. Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2SO_2$, krystallisirt gut und ist in heissem Wasser leicht löslich.

Nitrometaphenylendiamin [2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, krystallisirt aus Alkohol in schönen rothgelb gefärbten Prismen, welche bei 161° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Dieselben sind löslich in Wasser, lösen sich jedoch leichter in Alkohol und Aether. Das Nitrophenylendiamin entsteht durch gelindes Erwärmen von Nitrodiacetophenylendiamin,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\(CH_3CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,$$

mit Natronlauge auf dem Wasserbade. Bei längerem und stärkerem Kochen tritt eine Amidogruppe aus, indem Nitroamidophenol gebildet wird.

[1]) Hollemann, Zeitschr. f. Chem., n. F., 1865, 557. Griess u. Caro, ibid. 1867, 278. Ladenburg, Berl. chem. Ges. 9, 219. [2]) Barbaglia, Berl. chem. Ges. 7, 1257. [3]) Klusemann, Berl. chem. Ges. 7, 1261.

Phenylenderivate von unbestimmter Constitution.

Nitrobromphenylendiamin[1]) (Paranitrobrommetaphenylendiamin), $\left.\begin{matrix}C_6H_2NO_2Br\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvollen, orangerothen, goldglänzenden Nadeln, welche bei 150° noch nicht schmelzen und bei 163° erweichen. Die Verbindung entsteht durch Erhitzen des bei 125,1° schmelzenden Nitrotribrombenzols mit alkoholischem Ammoniak auf 170 bis 180°. Mit salpetrigsaurem Aethyläther liefert sie Paranitrobrombenzol.

Ein mit dem beschriebenen Nitrobromphenylendiamin isomerer Körper[2]) bildet sich durch 12stündiges Erhitzen von Nitrotribrombenzol (Schmelzpunkt 93,5°[2])) mit alkoholischem Ammoniak auf 100 bis 120°. Derselbe krystallisirt aus siedendem Alkohol, in welchem er nur wenig löslich ist, in pyramidalen Nadeln, welche dem pikrinsauren Natron ähnlich sind. Er schmilzt noch nicht bei 156° und liefert mit salpetrigsaurem Aethyläther ebenfalls Paranitrobrombenzol (Schmelzpunkt 125,5°).

Dinitrobromphenylendiamin[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H(NO_2)_2Br\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, bildet kleine chamoisgelbe Blättchen, welche dem Chloranil ähnlich und fast unlöslich in Alkohol sind. Die Verbindung entsteht durch Erhitzen von Dinitrotribrombenzol (Schmelzpunkt 135,5°) mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Röhren. Durch Salpetrigsäureäthyläther wird sie nicht verändert. Durch alkoholisches Kali entsteht aus derselben in der Kälte das Kaliumsalz eines Dinitrobromamidophenols, $C_6H(NO_2)_2(NH_2)Br.OH$, in der Wärme dasjenige eines Dinitrobromdioxybenzols $C_6H(NO_2)_2(Br)\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$.

Nitrooxyphenylendiamin, Diamidonitrophenol[4]),

$$\left.\begin{matrix}C_6H_2NO_2OH\\H_4\end{matrix}\right\}N_2,$$

wird durch Behandlung von Pikrinsäure mit Schwefelammonium dargestellt. Es krystallisirt in langen, dunkelgelben Nadeln oder schmalen Blättchen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Verbindung bildet sowohl mit Säuren, als auch mit Basen Salze. Das schwefelsaure Salz bildet grünlich gefärbte, zarte, vierseitige Blättchen; es ist leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Die Bariumverbindung krystallisirt in rubinrothen Nadeln. Das Silbersalz ist ein rothgelbes Pulver.

1) Körner, Gaz. ch. it. 4, 423. 2) Körner, Gaz. ch. it. 4, 414. 3) Körner, Gaz. ch. it. 4, 416. 4) Griess, Ann. Chem. Pharm. 154, 202.

Methylderivate[1]) der Phenylendiamine.

Durch abwechselnde Behandlung mit Jodmethyl und Silberoxyd hat Hofmann aus dem Para- und Metaphenylendiamin Verbindungen dargestellt, welche dem Methyl- und Dimethylanilin sowie dem Trimethylphenylammoniumjodid entsprechen. Durch Einwirkung von Jodmethyl entsteht zunächst eine vierfach methylirte Base, das Tetramethylphenylendiamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\(CH_3)_4\end{matrix}\right\} N_2$, welches mit Jodmethyl ein schwerlösliches Jodid erzeugt, das Pentamethylphenylendiammoniumjodid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\(CH_3)_5\end{matrix}\right\} N_2J$. Dieses giebt mit einem Molecül Jodwasserstoff das Pentamethylphenylendiammoniumdijodid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\(CH_3)_5\\H\end{matrix}\right\} N_2J_2$ und mit einem Molecül Jodmethyl das Hexamethylphenylendiammoniumdijodid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\(CH_3)_6\end{matrix}\right\} N_2J_2$, welches in leicht löslichen Blättchen krystallisirt.

Phenylendimethyldiamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$, kann, wie bereits (S. 214) angeführt wurde, durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitrosodimethylanilin erhalten werden. Die freie Base wird durch Zersetzung der concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Natron als schmutziggrauer Niederschlag gefällt. Beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung im Vacuum bleibt sie als eine durchsichtige, feste, sehr unbeständige Masse von röthlicher Farbe und krystallinischer Structur zurück. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Das salzsaure Salz bildet farblose, sehr hygroskopische Krystalle. Die Lösung desselben in concentrirter Salzsäure giebt mit Platinchlorid ein sehr beständiges Doppelsalz. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz bilden, frisch bereitet, farblose dünne Blättchen, welche in Wasser leicht löslich sind und sich rasch zersetzen.

Triphenylendiamin[2]), $(C_6H_4)_3\} N_2$.

Als Triphenylendiamin wird von Dechend und Wichelhaus der blaue Farbstoff bezeichnet, welcher zuerst von Städler durch Einwirkung von Nitrobenzol auf salzsaures Anilin erhalten war, und welcher ausserdem auf verschiedenen anderen Wegen dargestellt werden kann. Das Triphenylendiamin entsteht zunächst durch Erhitzen eines mit Salz-

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1863, 422. Lond. R. Soc. Proc. 12, 639.
[2]) E. v. Dechend u. Wichelhaus, Berl. chem. Ges. 8, 1609.

säure gesättigten Gemenges von 1 Aeq. Nitrobenzol mit 2 Aeq. Anilin auf 230°; seine Bildung erfolgt unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + C_6H_5NO_2 = (C_6H_4)_3\}N_2 + 2H_2O + NH_3.$$

Ausserdem bildet sich dasselbe durch Erhitzen eines ebenfalls mit Salzsäure gesättigten Gemenges von 1 Aeq. Diphenylamin und 1 Aeq. Nitrobenzol auf 230°, sowie beim Erhitzen von Azodiphenylblau, $C_{18}H_{15}N_3$ (siehe Azoverbindungen), welches ebenfalls mit Salzsäure gesättigt sein muss, auf 215°. Da das Azodiphenylblau durch Erwärmen von gleichen Aequivalenten Azoxybenzol (siehe Azoverbindungen), $C_{12}H_{10}N_2O$, und salzsaurem Anilin dargestellt werden kann, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Bildung des Triphenylendiamins beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Anilin nach folgenden Gleichungen stattfindet:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Nitrobenzol}} = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2O}_{\text{Azoxybenzol.}} + H_2O$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2O}_{\text{Azoxybenzol}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{C_{18}H_{15}N_3}_{\text{Azodiphenylblau.}} + H_2O$$

$$\underbrace{C_{18}H_{15}N_3}_{\text{Azodiphenylblau}} = \underbrace{C_{16}H_{12}N_2}_{\text{Triphenylendiamin.}} + NH_3$$

Das Triphenylendiamin zeigt basische Eigenschaften und verbindet sich mit 1 Aeq. Salzsäure zu einem Salze.

Toluylendiamin, Diamidotoluol.

Zusammensetzung: $C_7H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_3CH_3\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ oder $C_6H_3CH_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Das Toluylendiamin ist bis jetzt in drei isomeren Modificationen dargestellt, welche den früher beschriebenen Nitrotoluidinen entsprechen.

α-Toluylendiamin (Orthoamidoparatoluidin).

Dasselbe wurde bereits im Jahre 1861 aufgefunden, indem Hofmann [1]) eine bei der Darstellung von Anilinpräparaten als Nebenproduct gewonnene Base als Toluylendiamin erkannte und kurz darauf seine Ent-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1861, 512.

stehung durch Reduction von Dinitrotoluol mit Essigsäure und Eisenfeile kennen lehrte. Das α-Toluylendiamin krystallisirt aus heissem Wasser in zolllangen Nadeln, welche bei 99° schmelzen und gegen 280° sieden. Es löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether. Zu seiner Darstellung wird am besten Dinitrotoluol [1]) mit Zinn und Salzsäure reducirt und das Product auf dem bekannten Wege gereinigt.

Wird das α-Toluylendiamin [2]) mit Aldehyden auf 100° erhitzt, so entstehen Verbindungen, welche den Producten der Einwirkung von Aldehyden auf Monamine entsprechen. Mit Oenanthol bildet es z. B. Dioenanthyliden-Toluylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ (C_7H_{14})'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, ein schweres indifferentes Oel.

Das α-Toluylendiamin bildet theilweise gut krystallisirende Salze.

Das salzsaure α-Toluylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, ist in Wasser sehr löslich und krystallisirbar aus concentrirter Salzsäure. Das Platindoppelsalz bildet leicht lösliche goldgelbe Schuppen. Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2 + 2H_2O$, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in langen prismatischen, glasglänzenden Krystallen ab, welche sich leicht röthen. Es wird durch Alkohol aus seiner wässerigen Lösung gefällt. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,5° 5,58 Thle. Salz.

Nitro-α-toluylendiamin [3]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2NO_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Zersetzung von Nitrodiacettoluylendiamin mit Kalilauge oder Salzsäure. Es krystallisirt in gelben, mit prachtvoll violetten Reflex begabten Nadeln, welche bei 154° schmelzen. Es ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leichter in heissem Alkohol; es bildet Salze, welche schon durch Wasser zerlegt werden.

β-Toluylendiamin (Metamidoparatoluidin).

Die Base wird durch Destillation in blendend weissen Krystallschuppen erhalten, welche bei 88,5° schmelzen und bei 265° unzersetzt sieden. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, noch leichter in heissem, so dass die heiss gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Die wässerige Lösung ist sehr unbeständig und färbt sich schon nach mehreren Stunden an der Luft schwarz. Die ganz trockne Base ist beständiger. Zu ihrer Darstellung wird das durch

[1]) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. 130, 242. Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 158, 350. [2]) Schiff, Zeitschr. f. Chem. 1865, 401. [3]) Tiemann, Berl. chem. Ges. 3, 219. Ladenburg, ibid. 8, 1209.

Nitriren von Paratoluidin erhaltene Nitroparatoluidin mit Zinn und Salzsäure reducirt und das trockne salzsaure Salz durch Destillation mit Aetzkalk zersetzt. Die Salze dieses Toluylendiamins zersetzen sich an der Luft weit leichter, als diejenigen des α-Toluylendiamins.

Das salzsaure Salz krystallisirt in langen Nadeln, welche in Wasser äusserst leicht löslich sind. Das schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2\ O_2SO_2 + 1^1/_2\,H_2O,$$

wird durch Alkohol aus seiner wässerigen Lösung in blendend weissen, perlmutterglänzenden Schuppen gefällt. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,5⁰ 9,29 Thle. Salz.

Aethenyl-β-Toluylendiamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ (C_2H_3)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt aus Wasser in regelmässig ausgebildeten rhombischen Tafeln, welche bei 203⁰ schmelzen und bei einer über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegenden Temperatur unzersetzt flüchtig sind. Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Acetonitroparatoluidid, welches durch Behandlung des Acetoparatoluidids mit Salpetersäure erhalten wird. Das in Wasser sehr lösliche salzsaure Salz liefert, nach dem Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure, durch Zersetzung mit Natronlauge die freie Base, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, rein erhalten wird. Das salzsaure Salz, durch Auflösen der freien Base in Salzsäure dargestellt, ist, wie bereits angeführt, sehr leicht löslich in Wasser. Das Platindoppelsalz krystallisirt in Nadeln, welche mehrere Millimeter lang sind.

Benzenyl-β-Toluylendiamin[2]), Anhydrodiamidobenztoluidin, $\left.\begin{matrix} (C_6H_3CH_3)'' \\ (C_7H_5)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2$. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitroparabenztoluidid, $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2CH_3 \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N$, (Schmelzpunkt 155⁰) und Zerlegen des gebildeten Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht das salzsaure Salz einer Base, welche die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}ON_2$ besitzt. Dieselbe ist als ein Benzenyltoluylendiamin zu betrachten, welches 1 Molecül Wasser aufgenommen hat, eine Reaction, die in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:

[1]) Hobrecker, Berl. chem. Ges. 5, 920. [2]) W. Kelbe, Berl. chem. Ges. 8, 875.

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_3CH_3)'' \\ (C_7H_5)''' \\ H\end{matrix}\right\} N_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}(C_6H_3CH_3)'' \\ (C_7H_5OH)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$$

Diese Verbindung krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, welche bei 232 bis 233⁰ schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Kalilauge. Beim Erhitzen mit Salzsäure und Kalilauge auf 250⁰ erleidet sie keine Zersetzung. Mit Benzoylchlorid auf 200⁰ erwärmt, liefert sie das salzsaure Salz des Benzenyl-β-Toluylendiamins und Benzoesäure:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_3CH_3)'' \\ (C_7H_5OH)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2 + C_6H_5COCl = \left.\begin{matrix}(C_6H_3CH_3)'' \\ (C_7H_5)''' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl + C_6H_5COOH.$$

Das salzsaure Benzenyltoluylendiamin, $(C_{14}H_{12}N_2)HCl$, bildet farblose, in Alkohol und kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche leicht Salzsäure abgeben. Das schwefelsaure Salz, $(C_{14}H_{12}N_2)SO_4H_2$, sowie das salpetersaure und oxalsaure Salz bilden ebenfalls farblose Nadeln.

Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Dinitrobenztoluidid entsteht ebenfalls eine sauerstoffhaltige Base, welche gut krystallisirende Salze bildet und als die Amidoverbindung, $\left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)(NH_2) \\ C_7H_5OH \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$, des aus Nitrobenztoluidid entstehenden Körpers aufgefasst werden kann.

γ-Toluylendiamin (Amidoorthotoluidin).

Dasselbe bildet farblose Krystalle, welche gegen 80⁰ schmelzen und bei 270⁰ unzersetzt sieden.

Die Base ist noch unbeständiger als die vorige und färbt sich an der Luft, selbst in trocknem Zustande, bald dunkelblau. Zu ihrer Darstellung wird Nitroorthotoluidin mit Zinn und Salzsäure behandelt und ganz so verfahren, wie bei der vorigen Base angegeben wurde.

Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3CH_3 \\ H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2$, wird aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol als pulveriger Körper gefällt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, jedoch scheidet die heisse Lösung beim Erkalten nichts aus. 100 Thle. Wasser lösen bei 11,5⁰ 0,84 Thle. Salz.

Xylendiamin, Diamidoxylol.

Zusammensetzung: $C_8H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$ oder $C_6H_2(CH_3)_2 \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$

Es ist bis jetzt nur ein Xylendiamin [1]), welches sich vom Metaxylol ableitet, dargestellt worden. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in feinen farblosen Nadeln, welche bei 152° schmelzen und sich am Lichte rasch färben. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, in kaltem Wasser ist es weniger löslich. Zur Darstellung des Xylendiamins wird Dinitrometaxylol $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$ (Schmelzpunkt 93°) mit Zinn und Salzsäure reducirt, nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff das salzsaure Salz unter betändigem Einleiten von Schwefelwasserstoff rasch auf ein kleines Volumen eingedampft und das abgeschiedene Salz durch Umkrystallisiren gereinigt. Die concentrirte Lösung liefert auf Zusatz von Ammoniak die freie Base, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wird. Das salzsaure Xylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, krystallisirt aus der concentrirten heissen, wässerigen Lösung, welche mit concentrirter Salzsäure versetzt ist, beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen. Dieselben färben sich rasch am Licht; sie sind leicht löslich in Wasser. Das salzsaure Zinndoppelsalz, $\left.\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \,.\, SnCl_2$ krystallisirt in gut ausgebildeten monoklinen Prismen. Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2$, wird aus der alkoholischen Lösung der freien Base durch Schwefelsäure als farbloses krystallinisches Pulver gefällt. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Durch Einwirkung von Bromwasser auf die Lösung des salzsauren Xylendiamins bildet sich salzsaures Bromxylendiamin, welches aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt.

Nitroxylendiamin, Nitrodiamidoxylol, $\left.\begin{matrix} C_6H(CH_3)_2(NO_2) \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, wurde zuerst von Bussenius und Eisenstuck [2]) durch Reduction einer Nitroverbindung, welche von ihnen Trinitropetrol genannt wurde und aus Sehnder Steinöl gewonnen war, dargestellt. Fittig, Ahrens und Matheides [3]) wiesen die Identität dieses Körpers mit Trinitroxylol nach und führten dasselbe mit alkoholischem Schwefelammonium in Nitroxylendiamin über. Es bildet zolllange orangerothe, klinorhombische Prismen, welche sich nicht in Wasser, schwer in kaltem und ziemlich leicht in heissem Alkohol lösen. Die Verbindung schmilzt bei 215°, beginnt schon

[1]) Luhmann, Ann. Chem. Pharm. **144**, 275. Fittig, Ahrens und Matheides, Ann. Chem. Pharm. **147**, 20. [2]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 151. [3]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 24.

bei 110° oder einige Grade darunter zu sublimiren und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohle.

Zu ihrer Darstellung wird Trinitroxylol mit alkoholischem Schwefelammonium übergossen und unter gelindem Erwärmen anhaltend Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es scheidet sich nach einiger Zeit Schwefel aus, und ein grosser Theil der Base setzt sich in Krystallen ab, welche von Schwefelammonium befreit und mit Alkohol mehrmals ausgekocht werden. Die aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene Krystallmasse wird getrocknet und mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche nur das Nitroxylendiamin löst, während das mit entstandene Dinitroxylidin (S. 238) ungelöst bleibt. Die salzsaure Lösung wird mit Ammoniak gefällt und die Base aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Nitroxylendiamin ist eine zweisäurige Base, bildet jedoch auch mit 1 Aeq. Säure Salze und mit Schwefelsäure ein saures Salz.

Das neutrale schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_6H(CH_3)_2NO_2\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2 + 2\,H_2O,$$

bildet ziemlich grosse gelbliche, sechsseitige Prismen, welche durch Wasser zersetzt werden. Saures schwefelsaures Nitroxylendiamin, $\left.\begin{matrix}C_6H(CH_3)_2NO_2\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2 \,.\, SO_4H_2 + 2\,H_2O$, krystallisirt aus der Mutterlauge des vorigen Salzes in grossen tafelförmigen, durchsichtigen Krystallen. Durch Umkrystallisiren dieser beiden Salze aus siedendem Wasser oder durch Lösen der freien Base in einer ungenügenden Menge heisser verdünnter Schwefelsäure wird ein basisches Salz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H(CH_3)_2NO_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2\right)_2 H_2SO_4 + 2\,H_2O$, erhalten, welches krystallinische, gelbliche Blättchen bildet. Mit Salzsäure entstehen ebenfalls zwei verschiedene Salze, welche jedoch schwierig rein zu erhalten sind. Das neutrale Salz $\left.\begin{matrix}C_6H(CH_3)_2NO_2\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$ wird beim Verdunsten einer Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure in Krystallen erhalten. Das zweite Salz $\left.\begin{matrix}C_6H(CH_3)_2NO_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2HCl$ wird beim Verdunsten der wässerigen Lösung, welche Salzsäure in ungenügender Menge enthält, in gut ausgebildeten Krystallen abgeschieden. Das salzsaure Nitroxylendiamin-Platinchlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H(CH_3)_2NO_2\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \,.\, PtCl_4 + 3\,H_2O$, bildet goldgelbe, sechsseitige Tafeln, welche in Salzsäure unzersetzt löslich sind, von Wasser jedoch zersetzt werden.

Triäthylnitroxylendiamin[1], $\left.\begin{matrix}C_6H(CH_3)_2NO_2\\(C_2H_5)_3\\H\end{matrix}\right\} N_2$. Das jodwasserstoffsaure Salz wird durch Erhitzen des Nitroxylendiamins mit Jodäthyl

[1]) Bussenius u. Eisenstuck, Ann. Chem. Pharm. 113, 164.

auf 120⁰ in rothen rhombischen Prismen erhalten. Ammoniak fällt aus der salzsauren Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes die freie Base in citronengelben, kleinen flimmernden Schuppen, welche in Alkohol und Aether löslich sind. Das salzsaure Platindoppelsalz bildet kleine Nadeln von röthlich gelber Farbe.

Aethenylxylendiamin [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_2\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N_2$, kann nicht in krystallinischem Zustande dargestellt werden, sondern bildet eine durchsichtige, spröde, harzartige Masse, welche unzersetzt bei einer weit über dem Siedepunkte des Quecksilbers liegenden Temperatur siedet. Es ist unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zu seiner Darstellung wird Nitroacetamidoxylol, $\left.\begin{matrix}C_6H_2NO_2(CH_3)_2\\CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}N$, (die Herkunft des zur Darstellung verwandten Xylidins ist nicht angegeben) mit Zinn und Salzsäure behandelt und aus dem salzsauren Salz die Base mit Natronlauge abgeschieden.

Die Salze krystallisiren ausgezeichnet. Das salzsaure Salz bildet grosse weisse Nadeln, welehe sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol und verdünnten Säuren lösen. Mit Platinchlorid entsteht ein in schönen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Das salpetersaure Salz, durch Fällung des salzsauren Salzes mit salpetersaurem Silber dargestellt, bildet mehrere Centimeter lange, seideglänzende Nadeln.

Diamine der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

Mesitylendiamin, Diamidomesitylen: $\left.\begin{matrix}C_6H(CH_3)_3\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$

oder $C_6H(CH_3)_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Die Base [2]) krystallisirt aus heissem Wasser in langen haarförmigen, farblosen Nadeln, aus Aether in grossen durchsichtigen, monoklinen Krystallen, welche sich am Licht allmälig gelb bis röthlich färben. Sie schmilzt bei 90⁰ und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem weniger, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Zu ihrer Darstellung wird Dinitromesitylen, $C_6H(NO_2)_2(CH_3)_3$, mit Zinn und Salzsäure reducirt, und die vom Zinn befreite salzsaure Lösung mit Ammoniak zerlegt. Die Base scheidet sich als bald erstarrendes Oel ab und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

[1]) Hobrecker, Berl. chem. Ges. **5**, 922. [2]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. **141**, 134.

Wird Diamidomesitylen [1]) mit Chromsäure oder Eisenchlorid behandelt, so entsteht unter Abscheidung einer Methylgruppe Oxyxylolchinon, $C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$.

Die Salze des Mesitylendiamins sind genau untersucht. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_9H_{10}\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, krystallisirt aus Wasser in farblosen oder schwach gelblich gefärbten quadratischen Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, jedoch fast unlöslich in Salzsäure von einer gewissen Concentration, so dass concentrirte Salzsäure dasselbe aus seiner gesättigten heissen Lösung abscheidet. Das salpetersaure Mesitylendiamin ist ein in Wasser sehr leicht lösliches krystallinisches Salz. Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_9H_{10}\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2SO_2$, wird durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der freien Base erhalten und krystallisirt aus Alkohol in völlig farblosen, undurchsichtigen, breiten Blättern. Das oxalsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_9H_{10}\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2C_2O_2,$$

krystallisirt aus siedendem Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in harten Körnern. Es ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem schwer löslich.

Nitromesitylendiamin [2]), $\left.\begin{matrix}C_6(CH_3)_3NO_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht durch sehr lange fortgesetztes Behandeln einer heissen alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Dinitroamidomesitylens (S. 242) mit Schwefelwasserstoff. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in ziemlich grossen orangerothen Blättern, aus Alkohol, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung, in sehr grossen, prachtvoll ausgebildeten, völlig durchsichtigen, mit Diamantglanz begabten Krystallen, welche nahezu die Farbe des Nitroprussidnatriums besitzen und dem monoklinen System angehören. Dieselben schmelzen bei 184°, sind fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol, namentlich in heissem, sowie in Aether.

Das Nitromesitylendiamin löst sich in verdünnten Säuren unter Bildung von Salzen auf. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_9H_9(NO_2)\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, krystallisirt in farblosen oder in schwach gelblichen, quadratischen Tafeln. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger in Aether.

Cumylendiamin [3]), Diamidocumol.

Dasselbe bildet prachtvolle Krystalle, welche bei 47° schmelzen. Es entsteht durch Destillation von Dinitrocumol mit Eisen und Essigsäure.

[1]) Fittig, Berl. Ber. 8, 16. [2]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 141, 139.
[3]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1862, 345.

Triamine.

Die Triamine der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sind nur sehr wenig untersucht. Die einzige bis jetzt bekannte Verbindung ist das Triamidobenzol, welches in zwei isomeren Modificationen existirt; aus den Homologen des Benzols sind noch keine Triamine dargestellt worden. Ausser dem Triamidobenzol sind jedoch Triamine, wenn auch nicht in freiem Zustande, doch in Verbindung mit Säuren erhalten worden, welche als sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Triamidobenzols angesehen werden können, nämlich das Triamidophenol und Triamidoresorcin; auch aus dem vom Toluol abgeleiteten zweiatomigen Phenol, dem Orcin, hat man eine analoge Verbindung, das Triamidoorcin, dargestellt.

Das Triamidobenzol ist bis jetzt nicht durch Reduction von Trinitrobenzol erhalten worden. Es entsteht durch Destillation der Triamidobenzoesäure, durch Reduction einer Varietät des Dinitroanilins und, nach Lautemann, durch Reduction von Trinitrophenol. Das Triamidophenol, Triamidoresorcin und Triamidoorcin entstehen durch Reduction der entsprechenden Trinitroverbindungen.

Das Triamidobenzol ist als freie Base existenzfähig; es liefert Salze, welche zwei Aequivalente Säure enthalten. Salze mit drei Aequivalenten Säure sind bis jetzt nur aus dem von Lautemann dargestellten Triamidobenzol erhalten worden.

Die hydroxylhaltigen Triamine können nicht in freiem Zustande dargestellt werden; sie sind nur in Verbindung mit Säuren als Salze bekannt. Sie verbinden sich mit drei Aequivalenten Säure.

Diese Salze erleiden durch schwach oxydirende Mittel, z. B. Eisenchlorid, oder auch schon durch den Sauerstoff der Luft eine merkwürdige Umwandlung, indem zwei Atome Wasserstoff aus den Triamidoverbindungen austreten und sogenannte Amidodiimidoverbindungen entstehen. Z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_2\\H_6\end{matrix}\right\} N_3\,3\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Triamidophenol}} + Fe_2Cl_6 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_2OH(NH)''_2\\H_2\end{matrix}\right\} NHCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Amidodiimidophenol}} + 4\,HCl + 2\,FeCl_2.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6CH_3(OH)_2\\H_6\end{matrix}\right\} N_3\,3\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Triamidoorcin}} + O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6CH_3(OH)_2(NH)''_2\\H_2\end{matrix}\right\} NHCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Amidodiimidoorcin}} + 2\,HCl + H_2O.$$

Diese Amidodiimidoverbindungen sind beständiger als die entsprechenden Triamine, und scheint ihre Beständigkeit mit der Anzahl der

in ihnen enthaltenen Hydroxylgruppen zuzunehmen. Während das Amidodiimidophenol nicht in freiem Zustande erhalten werden kann, bilden die beiden vom Orcin und Resorcin derivirenden Amidodiimidoverbindungen ziemlich beständige Körper. Sämmtliche Amidodiimidoverbindungen sind einsäurig.

Eine besondere Classe von Triaminen, welche ebenfalls aus Abkömmlingen der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ entstehen, soll später unter Anilinfarben beschrieben werden.

Triamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_9N_3 = \left.\begin{matrix} C_6H_3 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_3$ oder $C_6H_3 \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$.

Die ersten Angaben über eine Verbindung, welche als Triamidobenzol aufgefasst wurde, sind von Lautemann [1]). Derselbe erhielt durch Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf Pikrinsäure eine von ihm als Pikrammoniumjodid, $\left.\begin{matrix} C_6H_3 \\ H_9 \end{matrix}\right\} N_3J_3$, bezeichnete Substanz, welche er als jodwasserstoffsaures Triamidobenzol betrachtete, und deren Entstehung er durch folgende Gleichung ausdrückte:

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + 23\,JH = C_6H_{12}N_3J_3 + 7\,H_2O + 20\,J.$$

Einige Zeit nachher wurde von Beilstein und Lehmann [2]) durch Reduction von Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure das salzsaure Salz derselben Base dargestellt. Heintzel [3]), welcher später die Einwirkung beider Reductionsmittel auf Pikrinsäure untersuchte, konnte diese Angaben nicht bestätigen; er fand, dass nicht Triamidobenzol, sondern Triamidophenol entstehe, und hielt auch diese Anschauung [4]) aufrecht, nachdem Gauhe [5]) zu denselben Resultaten wie Lautemann gelangt war. Die Eigenschaften und Umwandlungen des von Heintzel, sowie des von Lautemann und Gauhe erhaltenen Pikrammoniumjodids stimmen überein, während die Analysen dieser für das jodwasserstoffsaure Triamidobenzol, die von Heintzel für das entsprechende Salz des Triamidophenols gut passende Zahlen geben. Vergleicht man das Reductionsproduct der Pikrinsäure mit dem von Salkowsky dargestellten Triamidobenzol und mit sonst bekannten hydroxylhaltigen Triaminen, z. B. dem Triamidoresorcin und Triamidoorcin, so findet man, dass dasselbe von ersterem abweichende und mit letzteren gut übereinstimmende Eigenschaften besitzt. Es ist nicht in freiem

1) Ann. Chem. Pharm. 125, 1. 2) Ann. Chem. Pharm. 130, 244. 3) Journ. pr. Chem. 100, 183. 4) Berl. chem. Ges. 1, 111. 5) Gauhe, Journ. pr. Chem. 101, 303.

Zustande zu erhalten, wie jenes Triamidobenzol, sondern zerfällt, analog den übrigen hydroxylhaltigen Triaminen, beim Abscheiden aus seinen Salzen. Ausserdem geht es, wie diese, durch schwach oxydirende Mittel in eine Amidodiimidoverbindung über, welche bis jetzt aus dem Triamidobenzol nicht erhalten ist. Nach seinem chemischen Verhalten müsste daher das Pikrammoniumjodid als jodwasserstoffsaures Triamidophenol angesehen werden, wenn nicht die von Lautemann, wie auch von Gauhe mit sorgfältigst gereinigtem Material angestellten Analysen dieser Auffassung entgegenständen und es wahrscheinlich machten, dass unter bis jetzt noch nicht aufgeklärten Bedingungen die Pikrinsäure sowohl in Triamidobenzol, als auch in Triamidophenol übergeführt werden kann. Es sollen daher die Angaben beider Forscher im Folgenden angeführt werden.

α-Triamidobenzol.

Dasselbe [1]) wird durch Verdunsten seiner wässerigen, alkoholischen oder ätherischen Lösung als strahlig krystallinische Masse erhalten. Bei Zusatz von ätzenden Alkalien zu seiner Lösung in Wasser scheidet es sich anfangs in kleinen Tröpfchen ab, welche sich bald in kleine rhombische und sechsseitige Täfelchen verwandeln. Das durch Destillation gereinigte Triamidobenzol bildet krystallinische, fleischfarbene bis chokoladefarbene Stücke, welche in ganz reinem Zustande wahrscheinlich weiss sind. Die Verbindung schmilzt bei circa 103°; jedoch tritt schon bei einer Temperatur, welche weit unter dem vollständigen Flüssigwerden liegt, Erweichung der Masse ein. Die Base siedet unzersetzt bei 330° (corr. 336°). Sie entsteht durch Destillation der Triamidobenzoesäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_2(NH_2)_3 . COOH = \left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3 + CO_2.$$

Zur Darstellung des Triamidobenzols wird Triamidobenzoesäure, welche bei 100° getrocknet ist, mit der acht- bis zehnfachen Menge Glaspulver aus einer kleinen Retorte destillirt, das krystallinisch erstarrende Destillat zur Befreiung von Wasser einige Zeit auf 100° erwärmt und durch Destillation gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwas über 70 Proc.

Die wässerige Lösung des Triamidobenzols giebt mit Eisenchlorid einen anfangs violetten, dann braunen, mit unterchlorigsaurem Natron einen bräunlichen, dann missfarbenen Niederschlag. Die Lösung reducirt neutrale und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen. Setzt man zu einer Lösung von Triamidobenzol in concentrirter Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure oder eines salpetersauren Salzes, so entsteht eine schmutzig blaugrüne Färbung, welche

[1]) Salkowsky, Ann. Chem. Pharm. 163, 23.

bald in eine schön dunkelblaue übergeht, jedoch bei längerem Stehen und bei Zusatz von Wasser oder Alkohol verschwindet.

Das Triamidobenzol verbindet sich mit zwei Aequivalent Säure zu schön krystallisirenden, sehr beständigen Salzen. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3\,2\,HCl$, wird durch Auflösen der Base in möglichst wenig Wasser unter Zusatz von überschüssiger starker Salzsäure dargestellt und scheidet sich dabei in fast farblosen, glänzenden Nadeln aus. Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Mit Platinchlorid entsteht keine Verbindung.

Jodwasserstoffsaures α-Triamidobenzol bildet farblose, lange, strahlige Nadeln, welche leicht löslich in Wasser sind. Schwefelsaures α-Triamidobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3H_2O_2SO_2 + 2\,H_2O$, wird durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol zu der concentrirten wässerigen Lösung der Base in grossen, aus Aggregaten kleiner Krystalle bestehenden flachen, fast farblosen Blättern erhalten.

β-Triamidobenzol.

Die Base [1]) bildet ebenfalls eine krystallinische Masse, welche sich an der Luft dunkel färbt und bei 340° siedet. Sie entsteht durch Behandlung von α-Dinitroanilin (Schmelzpunkt 175°) mit Zinn und Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + 12\,H = \left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3 + 4\,H_2O.$$

Das salzsaure Salz wird auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt und daraus durch Destillation mit einem Ueberschuss von gebranntem Kalk in Verbrennungsröhren die freie Base gewonnen. Das schwefelsaure β-Triamidobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3H_2O_2SO_2$, wird durch Auflösen der Base in einem kleinen Ueberschuss von heisser verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Alkohol dargestellt; es scheidet sich dabei als feines, mikroskopisch undeutlich krystallinisches, hellgraues Pulver aus.

Das β-Triamidobenzol wurde von Salkowsky ursprünglich für identisch mit der α-Verbindung gehalten, jedoch später als verschieden von derselben erkannt.

Triamidobenzol, Pikramin (nach Lautemann und Gauhe).

Die Base ist nicht in freiem Zustande bekannt. Wird das jodwasserstoffsaure Salz derselben mit Kalilauge versetzt, so bräunt es sich schon

[1]) Salkowsky, Ann. Chem. Pharm. **174**, 265.

in der Kälte, und beim Erhitzen scheiden sich unter Ammoniakentwickelung braune Flocken aus.

Die Darstellung des jodwasserstoffsauren Salzes ist folgende: Man übergiesst Jodphosphor (100 Gr. Jod und 20 Gr. Phosphor) mit einer siedendheiss gesättigten Lösung von Pikrinsäure (100 Gr. Wasser und 8 Gr. Pikrinsäure). Es tritt eine heftige Reaction ein, während die Flüssigkeit vorübergehend schwarz wird, und zum Schluss entweicht Phosphorwasserstoff. Nachdem die Flüssigkeit durch Abdestilliren des Wassers und der überschüssigen Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom hinreichend concentrirt ist, erstarrt sie beim Erkalten zu einem Brei glänzender, gelblicher Krystalle von jodwasserstoffsaurem Pikramin, welches zunächst durch Abtropfen von der Mutterlauge befreit, dann mit Aether-Alkohol gewaschen und schliesslich in absolutem Alkohol gelöst wird. Beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallisirt das reine Salz aus.

Die Lösung des Pikrammoniumjodids wird leicht oxydirt. Platinchlorid wird durch dieselbe reducirt, ebenso salpetersaures Silberoxyd, nachdem alles Jod als Jodsilber ausgefällt ist. Eisenchlorid erzeugt in verdünnter Lösung eine blaue Färbung, in concentrirter entstehen prachtvoll stahlblau glänzende Krystalle, welche in Wasser mit blauer Farbe löslich sind. Beim Lösen der Salze in viel Wasser färbt sich die Flüssigkeit ebenfalls intensiv blau.

Salze. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H\end{matrix}\right\} N_3J_3$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Die Lösung wird beim Eindampfen zersetzt. Aus jodwasserstoffhaltigem Wasser und aus absolutem Alkohol lässt sich das Salz leicht umkrystallisiren. Saures schwefelsaures Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3 . 2SO_4H_2$, scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes durch Zusatz von Schwefelsäure als grauweisse, flockige Masse ab. Durch Phosphorsäure entsteht in derselben Lösung ein ähnliches Salz. Setzt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung der Jodwasserstoffverbindung verdünnte Schwefelsäure und lässt die Lösung, am besten unter dem Exsiccator, stehen, so scheiden sich allmälig gut ausgebildete, glänzende octaëdrische Krystalle von hell bernsteingelber Farbe aus, welche Schwefelsäure und Jodwasserstoff enthalten, und die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3JHSO_4H_2 + 2H_2O$ (nach Gauhe enthält es nur 1 Atom H_2O) besitzen. Durch Phosphorsäure entsteht unter denselben Bedingungen ein Salz von ähnlichem Aussehen, welchem die Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3JHPO_4H_2 + 2H_2O$$

zukommt.

Triamidophenol: $\left.\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\H_6\end{matrix}\right\}N_3$ oder $C_6H_2OH\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Die Darstellung des salzsauren Salzes ist folgende: Man versetzt 1 Thl. Pikrinsäure und 4 Thle. Zinn mit 20 Thln. roher Salzsäure und erwärmt gelinde. Die entstandene röthlich braune Flüssigkeit, von dem unzersetzten Zinn und der Pikrinsäure durch Filtriren befreit, setzt beim Erkalten Krystalle des salzsauren Zinndoppelsalzes ab, welche durch Gypsplatten und durch Pressen mit Fliesspapier von der Mutterlauge befreit werden. Aus der mässig concentrirten Lösung wird mit Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt und aus der abfiltrirten Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure das salzsaure Salz niedergeschlagen, welches nach der Entfernung der Mutterlauge über Schwefelsäure und Kalk getrocknet wird. Das jodwasserstoffsaure Triamidophenol erhielt Heintzel ebenfalls nach der von Lautemann zur Darstellung von Pikrammoniumjodid angegebenen Methode.

Die Lösung des jodwasserstoffsauren Triamidophenols zeigt dieselben Reactionen, welche bei dem von Lautemann dargestellten Salze angeführt wurden. Ebenso verhält sich die Lösung des salzsauren Triamidophenols.

Salze. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\H_9\end{matrix}\right\}N_3J_3$, bildet farblose Nadeln, welche an der Luft zerfliessen. Es ist leicht löslich in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Jodwasserstoffsäure gefällt. Salzsaures Triamidophenol, $\left.\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\H_9\end{matrix}\right\}N_3Cl_3$, ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung werden gefärbte Krystalle erhalten. Durch concentrirte Salzsäure werden dieselben gefällt. Das salzsaure Zinndoppelsalz,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\H_9\end{matrix}\right\}N_3Cl_3\,.\,SnCl_2,$$

ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird es durch concentrirte Salzsäure in langen weissen Nadeln ausgeschieden, welche oft fächerartig vereinigt sind. Steht die wässerige Lösung längere Zeit unter der Luftpumpe, so scheidet sich ein an Salzsäure ärmeres Salz als dunkelgelber pulveriger Körper ab. Das neutrale schwefelsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\H_6\end{matrix}\right\}N_3\right)_2(H_2SO_4)_3$, wird aus einer mit verdünnter Schwefelsäure vermischten concentrirten Lösung des salzsauren Salzes durch Alkohol in weissen käsigen Flocken gefällt, welche sich in feuchtem Zustande allmälig in grössere Krystalle von rhomboëdrischer Form umsetzen. Es löst sich in Wasser und ist fast unlöslich in Alkohol. Das ferrocyanwasserstoffsaure Salz ist ein weisser krystallinischer Körper, der sich am Licht bald färbt.

Amidodiimidophenol [1]): $\left.\begin{matrix} C_6H_2OH(NH)_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Eisenchlorid erzeugt, wie bereits angeführt wurde, in den Salzen des Triamidophenols eine blaue Färbung, und aus concentrirten Lösungen setzen sich kleine braune Krystalle ab, welche im reflectirten Licht einen prachtvoll blauen metallischen Glanz zeigen. Dieselben sind salzsaures Amidodiimidophenol, $\left.\begin{matrix} C_6H_2OH(NH)_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl$. Die Base selbst kann nicht in freiem Zustande erhalten werden. Mit Kupferchlorid und Platinchlorid liefert das salzsaure Amidodiimidophenol gut krystallisirende Doppelsalze. Durch Erwärmen des salzsauren Salzes mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht eine krystallinische Verbindung, welcher Heintzel die Formel:

$$C_6H_2(OH)_2(NH_2)(NH) . HCl$$

beilegt. Durch Behandlung des salzsauren Salzes mit Reductionsmitteln entsteht ebenfalls eine neue krystallinische Base.

Triamidoresorcin [2]): $\left.\begin{matrix} C_6H(OH)_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_3$ oder $C_6H(OH)_2 \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$.

Dasselbe ist nicht in freiem Zustande bekannt. Zur Darstellung des salzsauren Salzes wird Trinitroresorcin, $C_6H(OH)_2(NO_2)_3$, mit Zinn und Salzsäure behandelt, wobei unter heftiger Reaction eine dunkelrothe Flüssigkeit entsteht. Beim Erkalten oder auf Zusatz von concentrirter Salzsäure scheiden sich Krystalle des salzsauren Triamidoresorcin-Zinnchlorids ab, welche zur Reindarstellung auf Thonplatten von der Mutterlauge befreit, dann in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt, nach dem Abpressen mit Alkohol gewaschen und endlich unter der Luftpumpe getrocknet werden. Die Lösung giebt nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats unter der Luftpumpe das salzsaure Salz, welches grosse, gelblich gefärbte Krystalle, oder zu Drusen vereinigte Nadeln bildet. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und aus concentrirten Lösungen durch Salzsäure fällbar. An der Luft färbt sich die Lösung bald roth. Das trockene Salz wird beim Erwärmen auf 100° erst roth, dann braun. Durch Ammoniak wird die Lösung erst gelblich, dann braun und grün, und erfüllt sich endlich mit kleinen Krystallen von:

Amidodiimidoresorcin: $\left.\begin{matrix} C_6H(OH)_2(NH)_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Dasselbe entsteht ebenfalls, wenn mit Ammoniakdämpfen beladene Luft durch die salzsaure Lösung des Triamidoresorcins geleitet wird, und

[1]) Lautemann, Ann. Chem. Pharm. **125**, 4. Heintzel, Journ. pr. Chem. **100**, 216. [2]) Schreder, Ann. Chem. Pharm. **158**, 247.

kann ausserdem durch Zersetzung des salzsauren Amidodiimidoresorcins mit Ammoniak erhalten werden. Die Verbindung bildet dunkelgrüne mit Metallglanz begabte Nadeln, welche bei 100⁰ noch an Gewicht abnehmen und dabei dunkelblau und glanzlos werden. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Das salzsaure Salz wird analog dem salzsauren Amidodiimidophenol durch Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung des salzsauren Triamidoresorcins gebildet. Dasselbe entsteht auch, und zwar quantitativ, wenn man durch die Lösung des Triamidoresorcins so lange einen Luftstrom saugt, bis sie dunkelroth geworden ist. In beiden Fällen scheidet sich das Salz von selbst oder auf Zusatz von etwas Salzsäure in kleinen dunkelrothen Nadeln mit blauem Metallglanz ab. Dieselben sind in kaltem Wasser nicht leicht löslich. Die Lösung wird beim Eindampfen zersetzt; beim Verdampfen unter der Luftpumpe scheidet sich jedoch das Salz in prachtvollen, 5 bis 6 Millimeter langen, flachen, schmalen Nadeln ab. Aetzkali verwandelt die rothe Farbe der Lösung in eine dunkelblaue.

Triamidoorcin [1]): $\left.\begin{matrix} C_6CH_3(OH)_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_3$ oder $C_6CH_3(OH)_2 \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$.

Bei der Reduction des Trinitroorcins, $C_6(CH_3)(OH)_2(NO_2)_3$, mit Zinn und Salzsäure, entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche nach dem Entfernen des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff, beim Abdampfen unter der Luftpumpe lange, sehr zerfliessliche Nadeln hinterlässt. Dieselben sind wahrscheinlich das salzsaure Salz des Triamidoorcins. Die freie Base lässt sich daraus nicht abscheiden, da die Nadeln bereits beim Befeuchten mit Ammoniak sich in das Oxydationsproduct des Triamidoorcins, das Amidodiimidoorcin, umwandeln.

Beim Behandeln einer Lösung von Schwefelammonium, in welchem die letztere Base suspendirt ist, mit Schwefelwasserstoff, entsteht aus derselben ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches wahrscheinlich das Triamidoorcin in freiem Zustande darstellt. Dasselbe zersetzt sich jedoch, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, indem es den grünen Metallglanz des Amidodiimidoorcins annimmt.

Amidodiimidoorcin, $\left.\begin{matrix} C_6(CH_3)(OH)_2(NH)_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in kleinen Nadeln, welche im reflectirten Lichte einen dunkelgrünen Metallglanz zeigen. Es ist unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser und verdünntem Ammoniak. Es löst sich ein wenig in starkem Ammoniak mit blauer Farbe, leicht in Natronlauge mit tiefblauer Farbe; beim Kochen wird diese Lösung unter Ammoniakentwickelung entfärbt. Durch Natriumamalgam wird es wieder in Tri-

1) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 167, 166.

amidoorcin umgewandelt. Die Base krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, von denen sie nur eins bei 100^0 verliert.

Zu ihrer Darstellung wird das Trinitroorcin am besten mit Natriumamalgam reducirt und die erhaltene farblose Lösung so lange mit Luft geschüttelt, bis sie eine blaue Farbe angenommen hat, was in einigen Secunden eintritt. Man versetzt darauf die Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure, wodurch das entsprechende Salz des Amidodiimidoorcins niedergeschlagen wird. Dasselbe giebt durch Zersetzung mit Ammoniak die freie Base, welche durch mehrmaliges Lösen in Essigsäure und Fällen mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak in reinem Zustande erhalten wird.

Das Amidodiimidoorcin bildet mit einem Aequivalent Säure Salze. Das salzsaure Amidodiimidoorcin, $\left.\begin{matrix} C_6(CH_3)(OH)_2(NH)_2'' \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, hat je nach seiner Darstellung ein anderes Aussehen. Aus der blauen alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt, bildet es lange seideartige Nadeln von bräunlich rother Farbe. Aus der wässerigen Lösung des essigsauren oder salzsauren Salzes wird es durch überschüssige Salzsäure in Nadeln und rhomboïdalen Blättchen gefällt, welche letztere im reflectirten Licht purpurfarbig, im durchfallenden olivengrün erscheinen. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, mässig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, jedoch unter theilweiser Zersetzung. Schwefelsaures Amidodiimidoorcin, $\left(\left.\begin{matrix} C_6(CH_3)(OH)_2(NH)_2'' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2 + 2\,H_2O$, wird durch Fällen einer verdünnten Lösung des essigsauren Salzes mittelst Schwefelsäure dargestellt und bildet glänzende, im reflectirten Licht purpurfarbene Blättchen. Durch langsame Krystallisation entstehen blattartige Tafeln. Das salpetersaure Salz wird ebenfalls durch Fällung des essigsauren Salzes mit Salpetersäure dargestellt und ist dem vorigen sehr ähnlich, jedoch leichter löslich. Beim Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure entsteht unter Zersetzung eine gelbe Lösung, welche Oxalsäure enthält.

Das essigsaure Salz wird durch Lösen der Base in Essigsäure erhalten und bildet purpurfarbig irisirende Tafeln, welche leicht löslich in kaltem Wasser sind. Das oxalsaure Salz wird aus der Lösung des vorigen durch Oxalsäure in schwer löslichen purpurfarbigen Schuppen gefällt. Das pikrinsaure Salz entsteht durch Fällung des essigsauren Salzes mit Pikrinsäure; es krystallisirt in irisirenden grünen Nadeln oder Blättchen, welche unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser sind.

Amine und Ammoniumbasen, welche durch Substitution von Wasserstoff in den Radicalen C_nH_{2n+1} aus den Homologen des Benzols entstehen.

Benzylamin und Homologe.

Die hierher gehörigen, sowohl primären als auch secundären und tertiären Monamine werden durch dieselben Reactionen erhalten, wie die entsprechenden Derivate der Fettsäurereihe, vor allem durch Einwirkung von Ammoniak auf die Haloidverbindungen der aromatischen Alkoholradicale, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_5CH_2Cl}_{\text{Benzylchlorid}} + NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N.HCl}_{\text{Salzsaures Benzylamin.}}$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + C_6H_5CH_2Cl = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\\H\end{matrix}\right\} N.HCl}_{\text{Salzsaures Dibenzylamin.}}$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\\H\end{matrix}\right\} N + C_6H_5CH_2Cl = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_3\\C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\end{matrix}\right\} N.HCl}_{\text{Salzsaures Tribenzylamin.}}$$

Das Tribenzylamin scheint nicht mehr im Stande zu sein, mit einem vierten Molecül Benzylchlorid ein Ammoniumsalz zu bilden, dagegen verbindet es sich mit einem Molecül Jodäthyl zum Jodür einer Ammoniumbase, welches mit Silberoxyd jedoch kein Ammoniumoxydhydrat liefert, sondern in seine Componenten zerfällt.

In den Umwandlungen der Amidogruppe unterscheiden sich das Benzylamin und seine Homologen dadurch von den wirklichen aromatischen Aminen, dass sie unter dem Einflusse von salpetriger Säure keine Diazokörper bilden.

Die Wasserstoffatome des aromatischen Radicals können, wie in dem Anilin und seinen Homologen, durch andere Elemente und Radicale ersetzt werden, indem Substitutionsproducte entstehen. Die Nitrosubstitutionsproducte gehen durch Reductionsmittel in eine besondere Classe von Amidoverbindungen über, in welchen, wie bereits früher (S. 121) ange-

führt ist, sowohl der Wasserstoff in dem aromatischen, als auch in dem nicht aromatischen Radical durch die Amidogruppe ersetzt ist, z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2CH_2 \\ C_6H_4NO_2CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitrodibenzylamin}} + 12H = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CH_2 \\ C_6H_4NH_2CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Amidodibenzylamin.}}$$

Benzylamin.

Zusammensetzung: $C_7H_9N = \left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Eigenschaften. Das Benzylamin ist isomer mit dem Toluidin. Die Base bildet eine wasserhelle, schwach und eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche an der Luft unverändert bleibt und sich nicht, wie das isomere Toluidin, braun färbt. Sie siedet unzersetzt bei 183° (corrig. Limpricht)[1]), (185° Strakosch)[2]) und besitzt bei 14° ein specif. Gew. = 0,990. In Wasser, Aether und Alkohol ist sie in jedem Verhältniss lösslich. In Natronlauge ist sie unlöslich und wird durch dieselbe aus ihrer wässerigen Lösung abgeschieden.

Darstellung. Das Benzylamin wurde zuerst von Mendius[3]) durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Benzonitril, C_6H_5CN, dargestellt und später von Hofmann[4]) aus dem Thiobenzamid, $C_6H_5CSNH_2$, durch Behandlung mit demselben Agens erhalten. Es entsteht ausserdem durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid[5]), $C_6H_5CH_2Cl$, und durch Behandlung von Cyansäure-Benzyläther[6]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ CO \end{matrix}\right\} N$, mit Kalihydrat. Durch längeres Erhitzen im Salzsäurestrom zerfällt das Dibenzylamin in Benzylamin und Benzylchlorid. Zur Darstellung[7]) des Benzylamins wird am besten Benzylchlorid (1 Vol.) mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak (2 Vol.) in weiten Glasröhren 24 Stunden im Wasserbade erwärmt. Die auf diese Weise entstehende krystallinische Masse enthält Mono-, Di- und Tribenzylamin, welche auf folgende Weise getrennt werden. Nachdem zunächst das Gemenge von überschüssigem Alkohol und Ammoniak durch Destillation befreit ist, wird es mit Wasser behandelt, der in Wasser unlösliche Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Beim langsamen Erkalten krystallisiren aus dieser Lösung

[1]) Ann. Chem. Pharm. **144**, 304. [2]) Berl. chem. Ges. **5**, 692. [3]) Ann. Chem. Pharm. **121**, 129. [4]) Berl. chem. Ges. **1**, 101. [5]) Cannizaro, Ann. Chem. Pharm. **134**, 128. [6]) Derselbe, Ann. Chem. Pharm., Suppl. **4**, 24. [7]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **144**, 304.

zunächst Nadeln oder Prismen von salzsaurem Tribenzylamin aus, das Filtrat liefert nach der Concentration zuerst ein Gemenge von salzsaurem Tri- und Dibenzylamin, und später das letztere Salz in fast reinem Zustande. Die zum Syrup eingedampfte, mehrmals in kaltem Wasser gelöste, filtrirte und wieder abgedampfte Mutterlauge giebt endlich salzsaures Benzylamin. Letzteres kann ausserdem noch aus dem Wasser, mit welchem das ursprüngliche Gemenge der Basen nach dem Abdestilliren des Alkohols behandelt wird, durch Sättigen mit Salzsäure, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol gewonnen werden.

Das Gemenge von salzsaurem Di- und Tribenzylamin wird entweder durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das letztere am schwersten löslich ist, oder aus siedendem Wasser, in welchem die Diverbindung leicht, die Triverbindung kaum löslich ist, getrennt. Bei dieser Darstellungsmethode der drei Basen tritt das Benzylamin in kleinster Menge auf; das Verhältniss des gebildeten Di- und Tribenzylamins ist ein schwankendes.

Zur Darstellung des Benzylamins [1]) eignet sich ausser dem Benzylchlorid besonders gut das Benzylcyanat, welches durch Destillation mit Kalilauge zersetzt wird.

Beim anhaltenden Erhitzen des salzsauren Benzylamins in trockener Salzsäure entsteht Chlorammonium, ein in Aether lösliches, theilweise krystallisirbares Harz, und vielleicht Benzylchlorid. Cyangas bildet mit Benzylamin Krystalle von Cyanbenzylamin. Mit Chlorcyan entsteht Benzylcyanamid und salzsaures Benzylamin. Rauchende Schwefelsäure bildet eine Säure, welche die Zusammensetzung $C_7H_9NSO_4$ besitzt. Mit Anilin und Arsensäure entstehen schöne Farbstoffe.

Das Benzylamin ist eine starke Base, welche schon aus der Luft Kohlensäure anzieht und sich in krystallinisches kohlensaures Salz verwandelt. Die Salze sind leicht löslich im Wasser und Alkohol. Das chlorwasserstoffsaure Benzylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt in dünnen, ziemlich langen Blättern oder Warzen. Das Platindoppelsalz scheidet sich als körnig krystallinischer Niederschlag ab. Das bromwasserstoffsaure Benzylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H_3\end{matrix}\right\}NBr$, ist dem salzsauren Salz ähnlich. Es wird aus einer alkoholhaltigen, ätherischen Lösung des Benzylamins durch Brom als weisser, fein krystallinischer Niederschlag gefällt.

[1]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 692.

Derivate des Benzylamins.

Chlorbenzylamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4ClCH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, ist ein farbloses Oel, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich. Es entsteht durch Destillation des salzsauren Chlorbenzylamins mit Kalihydrat. Zur Darstellung des salzsauren Salzes wird Chlorbenzylchlorid, $C_6H_4ClCH_2Cl$, mit 2 Vol. alkoholischem Ammoniak drei Tage auf 100° erhitzt, wobei neben salzsaurem Chlorbenzylamin die salzsauren Salze des Chlordi- und Chlortribenzylamins entstehen. Die Trennung dieser Salze ist eine ziemlich schwierige und beruht auf der verschiedenen Löslichkeit derselben in Alkohol. Am schwersten löslich ist das salzsaure Chlortribenzylamin, dann folgt das Salz des Chlordibenzylamins, welches in vier verschiedenen Modificationen entstehen soll, und in der Mutterlauge findet sich das salzsaure Chlorbenzylamin.

Das Monochlorbenzylamin ist eine starke Base, welche bereits an der Luft Kohlensäure anzieht und sich in ein festes Salz verwandelt. Das chlorwasserstoffsaure Chlorbenzylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4ClCH_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und bei 197° schmelzen. Das Platindoppelsalz,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4ClCH_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

ist ein mikrokrystallinischer, gelber Niederschlag.

Phenylbenzylamin, Benzylanilin[2]): $\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$. Die Base, welche mit dem Phenyltolylamin isomer ist, krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, vierseitigen Prismen, welche bei 32° schmelzen, aber bei 12° noch nicht wieder erstarren. Sie siedet unter gewöhnlichem Druck über 310°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zu ihrer Darstellung wird 1 Mol. Benzylchlorid mit 2 Mol. Anilin 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt. Bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser löst sich salzsaures Anilin, und es bleibt ein Gemenge von Anilin und der neuen Base als unlösliches Oel zurück, welches der fractionirten Destillation unterworfen wird. Das im luftverdünnten Raum zwischen 200 und 220° übergehende Destillat ist wesentlich Phenylbenzylamin, welches nach einiger Zeit erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande gewonnen wird.

[1]) Berlin, Ann. Chem. Pharm. **151**, 137. [2]) Fleischer, Ann. Chem. Pharm. **138**, 225.

Die freie Base liefert beim Zusammenschmelzen mit Quecksilberchlorid zuerst eine grüne, mit schön blauer Farbe in Alkohol lösliche Masse, welche sich bei stärkerem Erhitzen dunkel färbt und an Alkohol einen carmoisinrothen Farbstoff abgiebt. Mit Benzoesäurechlorid entsteht eine Benzoylverbindung.

Die Salze des Phenylbenzylamins sind wenig beständig; sie werden schon durch Wasser und beim Trocknen zersetzt. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl$, setzt sich aus alkoholischer Lösung in wohlausgebildeten weissen Krystallen ab, welche bald grün werden. Dieselben sind leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Mit Platinchlorid entsteht keine Doppelverbindung. Das oxalsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2C_2O_2$, krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in blendend weissen Blättchen, welche bei 155° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist schwierig löslich in Aether.

Nitrobenzylphenylamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2CH_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in glänzenden spiessartigen Nadeln von goldgelber Farbe, welche bei 68° schmelzen und nicht sublimirt werden können. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Benzol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4NO_2CH_2Cl$, auf Anilin. Das Gemenge der beiden Körper wird einige Minuten zum Sieden erhitzt und die erhaltene dicke Masse mit Salzsäure behandelt, worauf sie zu einem grauen Krystallbrei gesteht. Wird derselbe mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss erwärmt, so löst sich salzsaures Anilin, während das salzsaure Salz der neuen Base zurückbleibt, welches nach längerem Waschen mit Salzsäure aus heisser Salzsäure umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet wird. Durch Zersetzen mit Natronlauge erhält man die freie Base. Dieselbe besitzt schwache basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz, welches in weissen, in heissem Alkohol und heisser Salzsäure leicht löslichen Blättchen krystallisirt, wird durch Wasser und auch beim Erwärmen zersetzt. Das Platindoppelsalz bildet braune, glänzende Blättchen.

Amidobenzylphenylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CH_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} (C_6H_4CH_2)'' \\ C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt in seideglänzenden Schuppen, welche bei 88° schmelzen. Es färbt sich an der Luft roth und ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether

[1]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 6, 1056.

und Benzol. Die Base entsteht durch Behandlung des Nitrobenzylphenylamins mit Schwefelammonium. Die dabei entstehende Lösung wird mit Salzsäure versetzt, die Krystalle des salzsauren Salzes werden aus Salzsäure umkrystallisirt, und darauf wird die freie Base mit Natron ausgefällt.

Das salzsaure Amidobenzylphenylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CH_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N . 2\,HCl$, krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Salzsäure schwerer löslich sind. Das Platindoppelsalz ist amorph.

Benzylcyanamid[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ CN \\ H \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in durchsichtigen Platten, welche bei 33° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol und Aether.

Zu ihrer Darstellung wird Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Benzylamin geleitet, und die von dem gleichzeitig entstandenen salzsauren Benzylamin durch Filtration befreite Lösung unter der Luftpumpe verdunstet. Das Cyanbenzylamin giebt beim Kochen mit Salzsäure Benzylharnstoff. Beim längeren Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, oder schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird es in ein polymeres Product, das Tribenzylmelamin, $(C_6H_5CH_2)_3(CN)_3H_3N_3$, umgewandelt.

Dasselbe krystallisirt in Blättern, welche in Alkohol und Wasser löslich sind, und deren Schmelzpunkt höher als der des Cyanbenzylamids liegt. Das salzsaure Salz, $(C_6H_5CH_2)_3(CN)_3H_3N_3 . 2\,HCl$, krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser schwer, in Salzsäure und Alkohol leicht löslich sind.

Cyanbenzylamin, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 (CN)_2$. Dasselbe bildet farblose, glänzende Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether jedoch löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°. Zur Darstellung der Base wird trocknes Cyangas in eine kalt gehaltene Lösung von Benzylamin geleitet, und der nach mehreren Stunden entstehende krystallinische Niederschlag durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das salzsaure Cyanbenzylamin bildet weisse, seideglänzende Nadeln. Mit Platinchlorid liefert es eine krystallinische Doppelverbindung.

Wird das Cyanbenzylamin längere Zeit mit Salzsäure erhitzt, so entsteht Benzyloxamid, Dibenzyloxamid und selbst Oxamid.

[1]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 659.

Dibenzylamin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_{12}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Dibenzylamin [1]) ist ein vollkommen farbloses, dickflüssiges, häufig etwas gelb gefärbtes Liquidum. Das specif. Gew. ist 1,033 bei 14°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Bei raschem Erhitzen destilliren kleine Mengen bei einer 300° übersteigenden Temperatur unverändert über. Grössere Mengen werden bei der Destillation zersetzt. Die Darstellung des salzsauren Dibenzylamins und Trennung desselben von dem salzsauren Mono- und Tribenzylamin wurde bereits (S. 277) beschrieben. Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz mit Natronlauge abgeschieden, mit Aether ausgezogen und dann nach dem Abdestilliren desselben der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Das Dibenzylamin entsteht auch durch Erhitzen des Tribenzylamins mit Salzsäure oder mit Brom oder Jod bei Gegenwart von Wasser.

Wird das Dibenzylamin [2]) in grösseren Mengen der trocknen Destillation unterworfen, so zerfällt es unter Bildung verschiedener Producte, unter denen Toluol, Dibenzyl $C_{14}H_{14}$, Stilben $C_{14}H_{12}$ und Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ hervorzuheben sind.

Wird salzsaures Dibenzylamin in trocknem Salzsäuregas auf 260° erhitzt, so zerfällt es allmälig in Benzylchlorür und salzsaures Benzylamin. Wird Dibenzylamin mit Jod und Wasser einige Stunden auf 140° erhitzt, so entsteht Bittermandelöl und jodwasserstoffsaures Benzylamin. Chlor und Brom wirken ähnlich. Mit Chlorcyan und Jodäthyl entstehen die gleich zu beschreibenden Producte, Cyandibenzylamin und Aethyldibenzylamin. Mit Anilin und Arsensäure bildet sich ein schön violetter Farbstoff. Das chlorwasserstoffsaure Dibenzylamin,

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_5CH_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl,$$

bildet beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung grosse, flache Prismen, beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung dünne Blätter oder aus kleinen Warzen bestehende Krusten. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, weniger in kaltem, unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 256°. Mit Platinchlorid entstehen gelbe Krystalle eines Doppelsalzes. Das bromwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5CH_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NBr$, krystallisirt in ziemlich grossen, sehr dünnen,

[1]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **144**, 304. [2]) Brunner, Ann. Chem. Pharm. **151**, 133.

perlmutterglänzenden Blättern, welche bei 266° schmelzen. Das Salz ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in der Kälte, unlöslich in Aether. Das jodwasserstoffsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}NJ,$$

bildet flache vollkommen weisse Prismen, welche bei 224° schmelzen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das vorige Salz besitzen. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}NNO_3$, krystallisirt in flachen Prismen oder Nadeln, welche bei 186° schmelzen. Es ist schwerer löslich als die anderen Salze.

Chlordibenzylamin[1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_4ClCH_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}N$. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzylchlorid entstehen nach Berlin vier isomere Modificationen des Chlordibenzylamins. Die Basen sind im freien Zustande schwach gelb gefärbte, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lösliche und nicht flüchtige Oele. Die Salze krystallisiren gut und unterscheiden sich von einander durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und ihren verschiedenen Schmelzpunkt.

Nitrodibenzylamin[2], $\left.\begin{matrix}(C_6H_4NO_2CH_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}N$, bildet grosse, gelblich glänzende Blätter, welche in heissem Alkohol löslich, in Aether und Wasser unlöslich sind. Die Base schmilzt bei 93°, erstarrt wieder bei 80° und scheint unzersetzt zu destilliren. Zu ihrer Darstellung wird Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4NO_2CH_2Cl$, mit wässerigem Ammoniak einige Zeit auf 100° erhitzt. Es entsteht ein brauner Krystallbrei, welcher ausser Nitrodibenzylamin Nitrotribenzylamin enthält. Ersteres wird beim Kochen mit Salzsäure gelöst und scheidet sich beim Erkalten aus der Lösung ab, während letzteres ungelöst bleibt. Das rohe salzsaure Nitrodibenzylamin wird aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt und durch Zersetzen mit Natronlauge die freie Base in Form eines gelblichen, körnig-krystallinischen Niederschlags gewonnen. Das salzsaure Nitrodibenzylamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4NO_2CH_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt in glänzenden, gelblichen Säulen, welche bei 212° schmelzen. Es ist in heissem Wasser, Alkohol und Salzsäure schwer löslich. Mit Platinchlorid entsteht ein in lichtgelben Nädelchen krystallisirendes Platindoppelsalz.

Ein mit dem Nitrodibenzylamin isomerer Körper ist noch in der Mutterlauge seines salzsauren Salzes enthalten. Das salzsaure Salz derselben bildet warzenförmige Krystallaggregate, welche bei 173° schmelzen

[1] Berlin, Ann. Chem. Pharm. 151, 137. [2] Strakosch, Berl. chem. Ges. 6, 1056.

und in heissem Wasser, Alkohol und heisser Salzsäure ziemlich leicht löslich sind. Die freie Base wird durch Natronlauge in gelben, amorphen Flocken gefällt, deren Schmelzpunkt höher als 100° liegt.

Amidodibenzylamin [1]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_4NH_2CH_2)_2\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}(C_6H_4CH)''_2\\H_5\end{matrix}\right\}N_3$, bildet atlasglänzende Nadeln oder Blätter, welche bei 106° schmelzen und von Wasser, Alkohol und Aether in der Wärme gelöst werden. An der Luft färbt sich die Base braun. Sie ist mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig, lässt sich jedoch unzersetzt destilliren. Zu ihrer Darstellung wird Nitrodibenzylamin mit Zinn und Salzsäure reducirt und aus dem salzsauren Salz die freie Base mit Natronlauge abgeschieden. Das Amidobenzylamin ist eine dreisäurige Base. Das salzsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4(NH_2)CH_2)_2\\H\end{matrix}\right\}N\,.\,3\,HCl,$$

bildet weisse, glänzende Blättchen, welche in Wasser leicht, in Salzsäure schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich sind. Das Platindoppelsalz krystallisirt in grossen, spiessartigen, rothgelben Nadeln, welche leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Salzsäure, unlöslich in Alkohol sind. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz bilden atlasglänzende, leicht lösliche Nadeln.

Aethyldibenzylamin [2]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$. Beim Erhitzen von Dibenzylamin mit Jodäthyl und Alkohol auf 110° entsteht das jodwasserstoffsaure Salz der Base, welche in freiem Zustande ein gelbliches Oel bildet. Die freie Base giebt beim Vermischen mit Alkohol und Salzsäure, in Wasser lösliche, kleine warzenförmige Krystalle der salzsauren Verbindung.

Tolyldibenzylamin [3]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\C_6H_4CH_3\end{matrix}\right\}N$, isomer mit Tribenzylamin. Es bildet feine Nadeln, welche zwischen 54,5 und 55° schmelzen, unlöslich in Wasser, wenig in kaltem und reichlich in siedendem Alkohol löslich sind. Zu seiner Darstellung wird ein Molecül Toluidin mit zwei Molecülen Benzylchlorid in alkoholischer Lösung auf 100° erwärmt und die beim Verdunsten des Alkohols sich abscheidenden Krystalle mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Das salzsaure Salz entsteht durch Zusammenbringen der freien Base mit alkoholischer Salzsäure und Verdunsten im Vacuum. Das Platindoppelsalz scheidet sich auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid zu einer Lösung von Benzylamin in Alkohol, welchem ein gleiches Volumen Aether zugemischt ist, nach und nach in kleinen orangefarbenen Krystallen ab.

[1]) Strakosch, Berl. Ber. 6, 1056. [2]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 144, 304. [3]) Cannizaro, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 4, 80.

Nitrosodibenzylamin[1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\ NO\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen oder ätherischen Lösung in Tafeln, welche dem quadratischen Systeme angehören, bei rascher Krystallisation in dünnen Blättchen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; es schmilzt bei 52°. Das Nitrosodibenzylamin entsteht neben Bittermandelöl und Wasser bei der Destillation einer concentrirten Lösung Tribenzylamin in Alkohol mit Salpetersäure (1/3 Vol.) nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{(C_6H_5CH_2)_3\}N}_{\text{Tribenzylamin}} + NO_3H = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\ NO\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrosodibenzylamin}} + \underbrace{C_6H_5COH}_{\text{Benzaldehyd}} + H_2O$$

Zu seiner Darstellung wird das Gemenge zuerst so lange erwärmt, bis der Retorteninhalt einige Zeit nach dem Erkalten noch ölig bleibt, dann destillirt. und das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Destillat, nach dem Waschen mit Wasser, aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. In geringer Menge entsteht die Nitrosoverbindung auch bei der Destillation des salpetersauren Dibenzylamins.

Dss Nitrosobenzylamin besitzt keine basischen Eigenschaften. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Dibenzylamin übergeführt. Beim Behandeln mit wasserfreier Salzsäure entsteht salzsaures Dibenzylamin. Mit Brom bilden sich Substitutionsproducte des letzteren, Mono- und Dibromdibenzylamin.

Cyandibenzylamin, Dibenzylcyanamid[2], $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\ CN\end{matrix}\right\}N$, entsteht beim Einleiten von Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von Dibenzylamin neben salzsaurem Dibenzylamin, welches durch Zusatz von Aether vollständig abgeschieden werden kann. Die abfiltrirte Lösung liefert die Cyanverbindung in grossen blätterigen Krystallen, welche bei 53 bis 54° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich sind.

Tribenzylamin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_{21}H_{21}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\ C_6H_5CH_2\\ C_6H_5CH_2\end{matrix}\right\}N.$$

Die Base[3] bildet grosse, weisse Blätter, zuweilen auch nadelförmige Krystalle, welche bei 91° schmelzen. Sie ist sehr leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und unlös-

1) Rhode, Ann. Chem. Pharm. **151**, 366. 2) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **144**, 317. 3) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **144**, 304. Cannizaro, ibid. **134**, 128.

lich in Wasser. Bei raschem Erhitzen ist sie in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar, bei der Destillation grösserer Mengen entstehen complicirte Zersetzungsproducte. Die Darstellung des salzsauren Salzes wurde bereits bei dem Benzylamin beschrieben. Die freie Base wird daraus mit Natronlauge gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Beim Erhitzen des Tribenzylamins mit Brom und Wasser entsteht Benzaldehyd, Bromwasserstoff und bromwasserstoffsaures Dibenzylamin. Jod und Wasser wirken dem Brom analog. Trocknes Brom liefert unkrystallisirbare Bromproducte. Durch concentrirte Salpetersäure entstehen nicht näher charakterisirte Substanzen. Arsensäure und Anilin bilden mit Tribenzylamin einen violetten Farbstoff.

Das salzsaure Tribenzylamin zerfällt beim Erhitzen auf 250° im Salzsäurestrom in Benzylchlorid und salzsaures Dibenzylamin:

$$(C_6H_5CH_2)_3\}N + HCl = C_6H_5CH_2Cl + \left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl.$$

Das Tribenzylamin liefert beim Erhitzen mit Jodäthyl[1]) ein bei 190° schmelzendes Jodid, welches durch Behandlung mit Silberoxyd kein Ammoniumoxydhydrat liefert, sondern in seine Componenten zerfällt. Die Salze krystallisiren gut.

Das salzsaure Tribenzylamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_3\\H\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt in Säulen oder Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem und leicht löslich in Alkohol sind. Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene Nadeln. Das bromwasserstoffsaure Salz krystallisirt in Säulen, welche bei 208°, das jodwasserstoffsaure in solchen, welche bei 178° schmelzen. Das salpetersaure Tribenzylamin,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_3CH_2)_3\\H\end{matrix}\right\}NNO_3,$$

wird beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in durchsichtigen Krystallen erhalten, welche bei 124° schmelzen. Dasselbe entsteht auf Zusatz von Salpetersäure zu einer alkoholischen Lösung der freien Base, oder auch beim Einleiten von salpetriger Säure in dieselbe Lösung.

Chlortribenzylamin[2]), $(C_6H_4ClCH_2)_3\}N$, krystallisirt aus Alkohol in grossen, schönen, rhombischen Prismen, welche bei 88 bis 89° schmelzen. Die Darstellung des salzsauren Salzes, welches durch Zersetzung mit Kalilauge die freie Base liefert, wurde bereits unter Chlorbenzylamin beschrieben. Das salzsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4ClCH_2)_3\\H\end{matrix}\right\}NCl + 2H_2O,$$

bildet grosse, wasserhelle Rhomboëder, welche in Alkohol ziemlich leicht,

[1]) Vasca-Lanza, Berl. chem. Ges. **7**, 82. [2]) Berlin, Ann. Chem. Pharm. **151**, 139.

in Wasser nicht löslich sind, der Schmelzpunkt liegt bei 170 bis 175⁰. Das Salz verwittert an der Luft und verliert sein Krystallwasser über Schwefelsäure vollständig.

Nitrotribenzylamin[1]), $(C_6H_4NO_2CH_2)_3\}N$, krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche in heissem Alkohol sehr wenig, in Wasser und Aether unlöslich sind. Nitrobenzol und Eisessig lösen dasselbe in der Hitze. Der Schmelzpunkt liegt bei 163⁰. Das Nitrobenzylamin entsteht, wie bereits unter Nitrodibenzylamin angegeben wurde, durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrobenzylchlorid, und kann ebenfalls durch mehrstündiges Erhitzen des letzteren mit dem Nitrodibenzylamin erhalten werden. Es zeigt keine basischen Eigenschaften.

Amidotribenzylamin: $(C_6H_4(NH_2)CH_2)_3\}N = \left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_2)''_3\\ H_6\end{matrix}\right\}N_4$.
Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in diamantglänzenden Octaedern, welche bei 136⁰ schmelzen und unzersetzt zu destilliren scheinen. Die Base ist leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, in Wasser nicht löslich. Zu ihrer Darstellung lässt man Zinn und Salzsäure so lange auf Nitrotribenzylamin einwirken, bis gerade Lösung eingetreten ist, fällt sogleich das Zinn mit Schwefelwasserstoff und zersetzt das salzsaure Salz mit Natronlauge. Lässt man das Reductionsgemisch zu lange auf Nitrotribenzylamin einwirken, so zerfällt dasselbe in Paratoluidin und Dibenzylamin. Das salzsaure Amidotribenzylamin besteht aus gelben Krystallnadeln, welche in Salzsäure, Alkohol und Wasser so löslich sind, dass sie nicht im Zustande vollkommener Reinheit dargestellt werden können. Das Platindoppelsalz ist ein amorpher gelber Niederschlag.

Xylylamin.

Zusammensetzung: $C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)CH_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N$.

Das Xylylamin ist isomer mit dem Xylidin.

Dasselbe[2]) ist ein farbloses Oel von alkalischer Reaction, welches stark nach Häringslake riecht und bei 196⁰ siedet. Es ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung fällt aus vielen Metallsalzen Oxydhydrate.

Das Xylylamin entsteht neben Di- und Trixylylamin durch Erhitzen von Xylylchlorid, $(C_6H_4CH_3)CH_2Cl$ (erhalten durch Einwirkung von Chlor auf das Xylol des Steinkohlentheers), mit alkoholischem Ammoniak. Aus dem

[1]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 6, 1056. [2]) Pieper, Ann. Chem. Pharm. 151, 129.

Gemenge kann das salzsaure Salz des Mono- und Dixylylamins mit Wasser ausgezogen werden, während die freie tertiäre Base ungelöst bleibt. Die salzsauren Salze der secundären und primären Base werden durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt, indem zuerst das schwerer lösliche salzsaure Dixylylamin auskrystallisirt. Aus den Salzen können die freien Basen durch Erwärmen mit Kalilauge dargestellt werden.

Das Xylylamin ist eine starke Base, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)CH_2\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, bildet weisse, bei 185^0 schmelzende Nadeln, welche löslich in Wasser und Alkohol sind. Das Platindoppelsalz krystallisirt in goldgelben, glänzenden Blättchen.

Dixylylamin, $\left.\begin{matrix}[(C_6H_4CH_3)CH_2]_2\\H\end{matrix}\right\}N$, ist ein gelbliches, ebenfalls nach Häringslake riechendes Oel, welches alkalisch reagirt, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Aether ist. Ueber 210^0 erhitzt, wird dasselbe zersetzt. Das chlorwasserstoffsaure Salz bildet weisse Krystallnadeln, welche bei 198^0 schmelzen, schwer in kaltem, dagegen leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Das bromwasserstoffsaure Salz bildet zarte, bei 195 bis 196^0 schmelzende Nadeln.

Trixylylamin[1]), $[(C_6H_4CH_3)CH_2]_3\} N$, bildet ein zähes, farbloses, schwach alkalisch reagirendes Oel, welches leichter als Wasser ist. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Bei der Destillation wird es zersetzt. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser entsteht Toluylsäurealdehyd, $(C_6H_4CH_3)COH$, bromwasserstoffsaures Dixylylamin und Bromwasserstoffsäure, eine Zersetzung, welche der Bildung von Benzylaldehyd und bromwasserstoffsaurem Dibenzylamin aus Tribenzylamin analog ist.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}[(C_6H_4CH_3)CH_2]_3\\H\end{matrix}\right\}NCl$, bildet schneeweisse, zarte Nadeln, welche bei 212^0 schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

Die hier beschriebenen Xylylamine sind, wie bereits angeführt, aus dem Xylol des Steinkohlentheers, einem Gemenge von Para- und Metaxylol dargestellt worden; es ist deshalb zweifelhaft, von welchem der beiden Xylole sich dieselben ableiten und ob sie nicht vielleicht Gemengtheile von Derivaten beider sind.

[1]) Pieper, Ann. Chem. Pharm. **151**, 129. Jannasch, ibid. **142**, 303.

C u m i n a m i n.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{15}N = \left.\begin{matrix}(C_6H_4C_3H_7)CH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Das Cuminamin [1]), isomer mit dem Cumidin, ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche auch in einer Kältemischung nicht erstarrt und bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig zu sein scheint. Es beginnt bei 280° zu sieden, jedoch unter theilweiser Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Das Cuminamin entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Thiocuminamid [2]), $C_9H_{11}CSNH_2$, und neben Di- und Tricuminamin durch Einwirkung von Ammoniak auf Cumylchlorid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\C_3H_7\end{matrix}\right.$, bei einer Temperatur von 100°. Zur Trennung dieser drei Basen wird das ursprüngliche Reactionsproduct nach dem Erkalten zunächst filtrirt, wobei Chlorammonium und ein Theil der tertiären Base als Oel zurückbleibt. Das Filtrat liefert nach dem Eindampfen das salzsaure Salz der secundären und primären Base nebst einem andern Theil der tertiären Base. Durch Behandeln des zuerst abfiltrirten Chlorammoniums und des eben besprochenen Salzgemenges mit Aether wird die freie tertiäre Base in Lösung erhalten und bleibt nach dem Abdunsten des Aethers als ölige bald erstarrende Masse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die salzsauren Salze der primären und secundären Base werden in heissem Wasser gelöst. Das salzsaure Dicuminamin krystallisirt als das schwerer lösliche zuerst aus; beim Eindampfen der Mutterlauge wird das salzsaure Cuminamin erhalten. Die freien Basen werden durch Zusatz von Ammoniak zu den concentrirten wässerigen Lösungen der Salze, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben dargestellt.

Das Cuminamin ist eine starke Base, welche unter Bildung einer festen Verbindung Kohlensäure aus der Luft absorbirt. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in rhombischen, perlmutterglänzenden Blättern, welche leicht löslich in Wasser und Alkohol sind. Platinchlorid giebt mit der salzsauren Lösung ein in kleinen orangegelben Blättern krystallisirendes Doppelsalz.

Dicuminamin, $\left.\begin{matrix}[(C_6H_4C_3H_7)CH_2]_2\\H\end{matrix}\right\}N$, dessen Darstellung bereits beschrieben wurde, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung zähe wird, ohne zu erstarren. Dasselbe siedet gegen 300° unter Zersetzung; es ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether dagegen löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in glänzenden Na-

1) Rossi, Compt. rend. 51, 570. Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, 141.
2) Czumpelick, Berl. chem. Ges. 2, 185.

deln, welche sehr wenig löslich in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser und leicht löslich in Alkohol sind. Das Platindoppelsalz scheidet sich zuerst als eine braune, ölige, nach dem Erkalten harzartig aussehende Masse ab, welche bei freiwilligem Verdunsten aus Alkohol in kleinen rosenfarbenen Nadeln erhalten wird.

Tricuminamin, $[(C_6H_4C_3H_7)CH_2]_3\}N$, ist eine in weissen, glänzenden rhombischen Blättern krystallisirende Substanz, welche bei 81 bis 82⁰ schmilzt und nach dem Schmelzen gewöhnlich lange flüssig bleibt. Die Base ist nicht unzersetzt destillirbar; sie ist leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol, etwas löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in weissen, kreuzförmig gruppirten Nadeln, welche fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Das Platindoppelsalz krystallisirt schwierig.

Diamine.

Primäre, hierher gehörige, aromatische Diamine, deren einfachstes, vom Toluol abgeleitetes Anfangsglied eine mit dem Toluylendiamin,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3CH_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2,$$

isomere Base, das Benzylidendiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, sein würde, sind bis jetzt nicht bekannt; jedoch existiren zahlreiche Diamine, welche als Abkömmlinge dieses Benzylidendiamins angesehen werden können. Es sind dieses die sogenannten Hydramide, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die aromatischen Aldehyde entstehen, und deren Repräsentant das aus dem Benzaldehyd dargestellte Hydrobenzamid ist. Dasselbe, ein Diamin obiger Formel, in welchem die Ammoniakwasserstoffatome durch zwei Molecüle des in der Verbindung bereits enthaltenen Radicals C_6H_5CH'' ersetzt sind, entsteht nach folgender Gleichung:

$$3(C_6H_5COH) + 2NH_3 = (C_6H_5CH)_3''\}N_2 + 3H_2O.$$

Wirkt das Ammoniak auf Derivate des Benzaldehyds, z. B. auf Nitrobenzaldehyd, auf Salicylaldehyd (Oxybenzaldehyd), Methyl-Aethylsalicylaldehyd ein, so entstehen Hydramide, welche als Substitutionsproducte des Hydrobenzamids angesehen werden können, z. B.:

$$\underbrace{3(C_6H_4NO_2 \,.\, COH)}_{\text{Nitrobenzaldehyd}} + 2NH_3 = \underbrace{(C_6H_4NO_2CH)_3''\}N_2}_{\text{Nitrohydrobenzamid}} + H_2O$$

$$\underbrace{3(C_6H_4OH \,.\, COH)}_{\text{Salicylaldehyd}} + 2NH_3 = \underbrace{(C_6H_4OHCH)_3''\}N_2}_{\text{Hydrosalicylamid}} + H_2O$$

$$\underbrace{3(C_6H_4OC_2H_5 \,.\, COH)}_{\text{Aethylsalicylaldehyd}} + 2NH_3 = \underbrace{(C_6H_4OC_2H_5CH)_3''\}N_2}_{\text{Hydroäthylsalicylamid.}} + H_2$$

Wenn statt des Ammoniaks ein substituirtes Amin auf die betreffenden Aldehyde einwirkt, so entstehen Verbindungen, welche den S. 201 beschriebenen Diaminen analog sind und ausser dem betreffenden Aldehydradical noch eins oder mehrere Kohlenwasserstoffradicale enthalten, z. B.:

$$\underbrace{2(C_6H_5COH)}_{\text{Benzaldehyd}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH)_2''\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Dibenzylidendiphenyldiamin}} + 2H_2O$$

$$\underbrace{2(C_6H_5COH)}_{\text{Benzaldehyd}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3CH_3\\H_4\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Toluylendiamin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH)_2''\\(C_6H_3CH_3)''\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Dibenzylidentoluylendiamin.}} + 2H_2O$$

Alle diese Verbindungen besitzen nur sehr schwache basische Eigenschaften, gehen jedoch, mit Ausnahme des Hydrosalicylamids, durch Erhitzen in stark basische Körper gleicher Zusammensetzung über, eine Reaction, welche vielleicht auf ähnlichen Ursachen beruht, wie die von Hofmann aufgefundene Umwandlung des Methylanilins in Toluidin etc. (siehe S. 219).

Im Anschluss an die eben besprochenen Verbindungen soll eine Classe von Diaminen beschrieben werden, welche sich von zwei Molecülen Ammoniak ableiten, in denen drei Atome Wasserstoff durch ein dreiwerthiges aromatisches Radical ersetzt sind.

Die einfachste vom Toluol abgeleitete dieser Basen, welche das dreiwerthige Radical $(C_6H_5C)''' = (C_6H_5CH_3 - H_3)$ enthält, das Benzenyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5C)'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, ist bis jetzt nicht für sich dargestellt; es sind jedoch Abkömmlinge derselben bekannt, welche durch Substitution ihres Ammoniakwasserstoffs durch ein- oder mehrwerthige Kohlenwasserstoffradicale entstehen und von denen bereits einige beim Phenylendiamin und Toluylendiamin beschrieben sind (siehe S. 251 und 261).

Die dem Benzenyldiphenylamin homologe Verbindung, das Phenylacetdiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2C)'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, welche dem Aethylbenzol, $C_6H_5CH_2CH_3$, entspricht, ist dagegen dargestellt. Auch existiren mehrere Abkömmlinge derselben.

Sämmtliche dieser Verbindungen sind wohl charakterisirte Basen und bilden meist gut krystallisirende Salze. Ihre Bildungsweisen werden bei der Einzelbeschreibung der Base angeführt werden.

Diamine mit zweiwerthigen Radicalen.

Hydrobenzamid (Tribenzylidendiamin).

Zusammensetzung: $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5CH)_3''\} N_2$.

Dasselbe wurde zuerst im Jahre 1836 von Laurent [1]) dargestellt. Es krystallisirt in farblosen rhombischen Octaedern, welche meist keilförmig verlängert sind. Es ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung schmeckt nach gebrannten Mandeln. Es ist nicht giftig.

Das Hydrobenzamid entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd [1]), auf Essigsäurebenzoläther [2]), $C_6H_5CH\begin{cases}OCOCH_3\\OCOCH_3\end{cases}$, und auf Chlorobenzol [3]), $C_6H_5CHCl_2$. Zu seiner Darstellung wird Bittermandelöl mit concentrirter wässeriger Ammoniaklösung in einem geschlossenen Gefässe in Berührung gelassen oder mit siedender Ammoniaklösung gemischt. Im ersten Falle erstarrt das Oel nach 24 bis 48, im zweiten nach 6 bis 8 Stunden zu einer krystallinischen Masse, welche nach Befreiung von dem noch unzersetzten Oel zerstossen, mit wenig Aether gewaschen und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Das Hydrobenzamid verbindet sich nur schwierig mit Säuren; es nimmt jedoch drei Molecüle trockne Salzsäure auf und bildet damit einen sehr unbeständigen Körper. Seine Umwandlungen sind theilweise sehr eingehend studirt. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit Flamme. Bei mehrstündigem Erhitzen [4]) auf 120 bis 130° erleidet es eine merkwürdige Umwandlung, indem die dem Hydrobenzamid isomere Base, das Amarin, entsteht. Bei der trocknen Destillation wird ausser diesem noch eine andere Base, das Lophin [5]) gebildet. Beim Kochen mit wässerigem Kali wird ebenfalls Amarin [5]) erhalten; mit alkoholischem Kali entsteht Benzaldehyd und Ammoniak. Beim Schmelzen [6]) mit Kali entstehen zwei wenig untersuchte stickstofffreie Körper, das Benzostilbin und Benzolon. Bei der Einwirkung von Chlor [7]) auf Hydrobenzamid entsteht ein Oel von der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$, welches bei der Destillation unter Bildung von Chlorhydrobenzamid, $C_{21}H_{17}N_2Cl$, und anderen chlorhaltigen Producten zersetzt wird. Chromsäure oxydirt das Hydrobenzamid zu Bittermandelöl und Benzoësäure. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Benzaldehyd und

[1]) Laurent, Ann. Chem. Pharm. **21**, 130. [2]) Wicke, Ann. Chem. Pharm. **102**, 356. [3]) Engelhardt, Ann. Chem. Pharm. **110**, 77. [4]) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. **88**, 127. [5]) Fownes. Ann. Chem. Pharm. **54**, 363. [6]) Rochleder, Ann. Chem. Pharm. **41**, 93. [7]) Müller, Ann. Chem. Pharm. **111**, 144.

Chlorammonium. Durch Einwirkung von Blausäure [1]) und Salzsäure auf Hydrobenzamid, welches mit Alkohol übergossen ist, bildet sich Hydrocyanbenzid, $C_{23}H_{17}N_3$. Durch Erhitzen mit Jodäthyl [2]) entsteht das jodwasserstoffsaure Salz einer Ammoniumbase, welches durch Kochen mit Silberoxyd ein Ammoniumoxydhydrat liefert. Von Substitutionsproducten ist nur das Trinitrohydrobenzamid etwas genauer bekannt.

Trinitrohydrobenzamid [3]), $(C_6H_4NO_2CH)_3\}N_2$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in weissen, aus dünnen glänzenden Nadeln bestehenden Flocken. Dieselben sind unlöslich in Wasser, Aether, Terpentinöl und auch in siedendem Alkohol nur schwierig löslich. Durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung wird das Trinitrohydrobenzamid in Nitrobenzoylwasserstoff und Ammoniak umgewandelt. Salzsäure beschleunigt die Zersetzung, welche bei Zusatz von viel Salzsäure schon in der Kälte von statten geht. Beim Erhitzen auf 125 bis 150° oder beim Kochen mit Kalilauge entsteht das isomere Trinitroamarin. Durch Chromsäure entsteht Nitrobenzoesäure.

Zur Darstellung des Trinitrohydrobenzamids wird ein Theil Nitrobenzoylwasserstoff mit 4 bis 5 Theilen starkem wässerigen Ammoniak gemischt und nach vierundzwanzigstündigem Stehen der Mischung das gebildete Trinitroamarin zunächst mit kaltem, später mit warmem Alkohol gewaschen, und endlich das zurückbleibende weisse Pulver aus Alkohol umkrystallisirt. Statt den Nitrobenzoylwasserstoff mit wässerigem Ammoniak zu mischen, kann man auch alkoholisches anwenden, oder in das zum Schmelzen erhitzte Nitroproduct trocknes Ammoniakgas einleiten.

Dibenzylidendiphenyldiamin: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_7H_6)_2''\end{matrix}\right\}N_2$.

Diese Verbindung wurde zuerst von Laurent und Gerhardt [4]) dargestellt, Benzoylanilid genannt und ihr die Formel $C_{13}H_{12}N$ beigelegt. Später wurde dieselbe von Schiff [5]) genauer untersucht. Sie entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Benzoylwasserstoff und scheint auch durch Erhitzen von Anilin mit Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2$, gebildet zu werden. Im ersteren Falle wird ihre Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{2\,C_6H_5COH}_{\text{Benzoylwasserstoff.}} = \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_6H_5CH)_2''\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,H_2O$$

[1]) Beilstein u. Reinecke, Ann. Chem. Pharm. **136**, 169. [2]) Borodine, Ann. Chem. Pharm. **110**, 78. [3]) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. **79**, 272. [4]) Laurent und Gerhardt, Compt. rend. des trav. de chim. 1850, 113. Ann. Chem. Pharm. **76**, 302. [5]) Schiff, Ann. Chem. Pharm., Suppl. **3**, 353.

Nach Schiff ist dieselbe eine gelbe krystallinische Masse ohne Geruch und Geschmack. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie verbindet sich nicht mit Säuren und wird aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure durch Ammoniak unverändert wieder abgeschieden. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird Anilin und Benzoylwasserstoff regenerirt; mit Brom entsteht Tribromanilin. Sie verbindet sich mit Jodmethyl.

Das Dibenzylidendiphenyldiamin wird in zugeschmolzenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Monaten, beim Erhitzen auf 180 bis 200° nach 10 Stunden in einen basischen Körper von gleicher Zusammensetzung umgewandelt. Derselbe ist eine braune glasartige Substanz, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Salze bildet. Die Platinverbindung hat die Formel:

$$\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_7H_6)_2\\H\end{matrix}\right\} N_2Cl\right)_2 . PtCl_4.$$

Diese basische Verbindung steht wahrscheinlich im gleichen Verhältnisse zum Dibenzylidendiphenylamin, wie das Amarin zum Hydrobenzamid.

Dibenzyliden-Ditolylamin [1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_2\\(C_7H_6)_2''\end{matrix}\right\} N_2$.

Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Bittermandelöl auf Toluidin und ist ein gelber krystallinischer Körper, welcher in siedendem Wasser schmilzt. Es hat keine basischen Eigenschaften, liefert jedoch durch langsames Erhitzen auf 160° gelbe bei 120 bis 125° schmelzende Krystallnadeln, welche sich mit Säuren und Metallchloriden verbinden.

Dibenzylidentoluylendiamin [1], $\left.\begin{matrix}C_6H_3CH_3\\(C_6H_5CH)_2''\end{matrix}\right\} N_2$.

Dasselbe ist isomer mit Hydrobenzamid und entsteht durch Erhitzen von α-Toluylendiamin mit Benzaldehyd auf 100°; es bildet in reinem Zustande eine gelbliche krystallinische Masse; bei allmäliger Abscheidung aus ätherhaltigem Alkohol kleine glänzende Blättchen, welche bei 122 bis 128° schmelzen. Die Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften, wandelt sich jedoch beim Erhitzen auf 140 bis 150° in einen basischen Körper gleicher Zusammensetzung um, welchen Schiff für Amarin hält.

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **140**, 98.

Amarin, $C_{21}H_{18}N_2$.

Die Base wurde fast gleichzeitig von Laurent[1]) und Fownes[2]) entdeckt. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden sechsseitigen Säulen, welche bei 100° schmelzen und beim Erkalten zu strahligen Rosetten oder einer glasigen Masse erstarren. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; sie wirkt giftig. In ganz trocknem Zustande wird sie beim Reiben stark electrisch. Das Amarin entsteht aus dem Hydrobenzamid durch Erhitzen[3]) auf 120 bis 150° und durch längeres Kochen mit Kalilauge. Es bildet sich ausserdem durch trockne Destillation des schwefligsauren Benzoylwasserstoffammoniaks[4]) und durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl. Zur Darstellung aus Hydrobenzamid kocht man dasselbe am besten einige Stunden mit Kalilauge oder erhitzt 3 bis 4 Stunden auf 120 bis 150°. Das entstandene Product wird in Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst, die Lösung, wenn nöthig, mit Thierkohle entfärbt, die freie Base mit Ammoniak ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Wird das Amarin der Destillation unterworfen, so entsteht ausser Lophin und Ammoniak ein nach Benzol riechendes Oel. Durch Chromsäure wird das Amarin zu Benzoesäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodäthyl entsteht Diäthylamarin.

Das Amarin bildet mit einem Aeq. Säure gut krystallisirende Salze. Chlorwasserstoffsaures Amarin, $C_{21}H_{19}N_2Cl$, krystallisirt aus der heissen, wässerigen Lösung in kleinen glänzenden Nadeln, welche im Vacuum über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, selbst heissem. Es schmeckt bitter und ist unzersetzt destillirbar. Das Platindoppelsalz bildet gelbe Krystalle. Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Amarin mit Jodäthyl und bildet weisse, seideartige, lange concentrisch oder fächerformig gruppirte Nadeln. Das salpetersaure Salz, $C_{21}H_{19}N_2NO_3$, ist schwer löslich in Wasser; es scheidet sich aus der heissen Lösung in kleinen, wenig glänzenden Krystallen ab. Schwefelsaures Amarin[5]), $(C_{21}H_{19}N_2)_2 . O_2SO_2 + 7H_2O$, bildet monokline Krystalle, welche in Wasser mässig löslich sind.

Diäthylamarin[6]), $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2$, scheidet sich aus der ätherischen Lösung in schönen Krystallen, schiefen rhombischen Prismen, ab, welche zwischen 110 und 115° schmelzen und beim Abkühlen erst bei 70° erstarren. Die Base ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich

[1]) Berz. Jahresber. **25**, 537. [2]) Ann. Chem. Pharm. **54**, 363. [3]) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. **88**, 127. [4]) Gössmann, Ann. Chem. Pharm. **93**, 329. [5]) Groth, Ann. Chem. Pharm. **152**, 122. [6]) Borodine, Ann. Chem. Pharm. **110**, 78.

in Alkohol und ebenfalls in Aether. Zu ihrer Darstellung wird 1 Aeq. Amarin mit etwas mehr als 1 Aeq. Jodäthyl auf 80 bis 100^0 erhitzt und das Reactionsproduct in 60proc. Alkohol gelöst. Die rothbraune Lösung giebt zuerst weisse, lange Nadeln von jodwasserstoffsaurem Amarin, dann dicke, schief rhombische, gelb gefärbte Prismen des jodwasserstoffsauren Diäthylamarins, welche durch Auslesen von den ersten Krystallen getrennt werden. Nach dem Umkrystallisiren wird die alkoholische Lösung zur Darstellung der freien Base mit Kali erhitzt, und dieselbe durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Diäthylamarin bildet gut krystallisirende Salze. Das salzsaure Salz bildet schief rhombische, dicke Prismen, welche leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether sind. Das jodwasserstoffsaure Salz wird ebenfalls in grossen, stark lichtbrechenden Krystallen erhalten. Es ist leichter löslich in Alkohol und Wasser, als das entsprechende Amarinsalz, fast unlöslich in Aether.

Trinitroamarin[1], $C_{21}H_{15}(NO_2)_3N_2$, bildet beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung weisse, harte, krystallinische Warzen; aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich als weisses Pulver ab. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, und nur in siedendem ein wenig löslich. Es ist ebenfalls löslich in siedendem Alkohol und Aether, wird jedoch am besten von einem Gemenge derselben aufgenommen. Die Lösungen schmecken stark bitter. Das Trinitroamarin entsteht durch Kochen von Trinitrohydrobenzamid mit Kalilauge, oder durch Erhitzen desselben auf 125 bis 150^0. Zur Darstellung wird das Trinitrohydrobenzamid am besten mit verdünnter Kalilauge (1 Vol. Lauge von 1,47 specif. Gew. und 50 Vol. Wasser) gekocht, die nach dem Erkalten spröde braune Masse in ätherhaltigem Alkohol gelöst, mit Salzsäure das salzsaure Salz gefällt, und dieses nach dem Waschen mit lauwarmem Alkohol durch alkoholisches Ammoniak zersetzt. Der nach dem Verjagen des Alkohols bleibende Rückstand wird mit Wasser vom Chlorammonium befreit, und das Trinitroamarin aus Alkohol umkrystallisirt. Das salzsaure Salz, $C_{21}H_{15}(NO_3)_3N_2 . HCl$, wird auf Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung in schönen glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol. Platinchlorid und Quecksilberchlorid geben mit der Lösung krystallinische Niederschläge. Das salpetersaure Salz krystallisirt aus kochendem Alkohol in kleinen Nadeln.

[1]) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. 79, 275.

Lophin (Pyrobenzolin), $C_{21}H_{16}N_2$.

Dasselbe[1]) entsteht bei der trocknen Destillation von Hydrobenzamid, Amarin, Di- und Tribenzylamin und von gewissen schwefel- und stickstoffhaltigen Abkömmlingen des Bittermandelöls, des sogenannten Benzoylazotids und Benzenazosulfürs, und kann ausserdem durch Destillation von schwefligsaurem Benzoylwasserstoff-Ammoniak erhalten werden. Das Lophin krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln mit einem eigenthümlichen, dem Caffeïn ähnlichen Glanze, welche anfangs durchsichtig sind und später opalisiren. Beim raschen Erkalten seiner Lösung wird es pulverförmig abgeschieden. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, selbst kochendem, kaum löslich in kaltem Alkohol und Aether, dagegen etwas löslich in kochenden Flüssigkeiten, wie Alkohol, Terpentinöl und Steinöl. Das beste Lösungsmittel ist siedendes alkoholisches Kali, mit welchem es stundenlang, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden kann.

Das Lophin schmilzt bei 265° (Gössmann und Atkinson), 260 bis 270° (Brunner) und lässt sich unzersetzt sublimiren.

Zu seiner Darstellung aus Hydrobenzamid wird dieses der Destillation unterworfen. Es destillirt zuerst Ammoniak und ein flüchtiges Oel über, während in der Retorte ein sehr hochsiedendes Product zurück bleibt, welches das Lophin enthält. Dasselbe bleibt beim Behandeln der erkalteten Masse mit Aether ungelöst. — Das Lophin liefert beim Kochen mit Salpetersäure Trinitrolophin. Mit Brom entsteht unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure ein aus Alkohol und Aether in schön gelben Krystallen anschiessendes Bromproduct, welches beim Erhitzen und durch Wasser zersetzt wird.

Das Lophin ist eine schwache Base und bildet nur mit starken Säuren Salze, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol sind; sie bilden beim Umkrystallisiren basische Salze. Das salzsaure Salz scheidet sich aus der mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung der freien Base in kleinen, bei 155° schmelzenden Krystallwarzen ab. Das Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$, entsteht durch Vermischen der Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Lophin als gelber krystallinischer Niederschlag. Das jodwaserstoffsaure Lophin, $C_{21}H_{16}N_2 . HJ$, bildet ebenfalls grosse Nadeln, das salpetersaure Salz, $C_{21}H_{16}N_2HNO_3 + H_2O$, feine leichte Blättchen. Mit salpetersaurem Silber bildet das Lophin Doppelsalze.

[1]) Laurent, Ann. Chem. Pharm. **52**, 375. **62**, 103. Berz. Jahresber. **25**, 533. Fownes, Ann. Chem. Pharm. **54**, 365. Brunner, Ann. Chem. Pharm. **151**, 135. Gössmann, Ann. Chem. Pharm. **93**, 329. Gössmann und Atkinson, Ann. Chem. Pharm. **97**, 283.

Hydrosalicylamid[1]), Salhydramid, $(C_6H_4OH . CH)_3''\} N_2$.

Dasselbe krystallisirt in triklinen Prismen, welche sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol sind, sich aber leicht in 50 Theilen siedendem Alkohol auflösen. Es schmilzt gegen 300° zu einer braunen Flüssigkeit und verkohlt bei höherer Temperatur. Zur Darstellung des Hydrosalicylamids wird eine alkoholische Lösung von Salicylaldehyd mit Ammoniak gesättigt, oder letzteres direct in Salicylaldehyd eingeleitet und die entstandenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Das Hydrosalicylamid wird durch Kalilauge und schwache Säuren in der Wärme unter Bildung von Ammoniak und Kaliumsalicylaldehyd oder Salicylaldehyd zersetzt; von kalten Alkalien und Säuren wird es nicht angegriffen. Mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium entstehen schwefelhaltige Derivate des Salicylaldehyds. Mit Blausäure bildet es ein dem Hydrocyanbenzid analoges Product, das Hydrocyansalid.

Das Hydrosalicylamid bildet mit verschiedenen Metallen salzartige Verbindungen; solche Salze, welche Blei, Kupfer und Eisen enthalten sind von Ettling dargestellt worden.

Trichlorhydrosalicylamid[2]), $(C_6H_3ClOH . CH)_3\} N_2$, entsteht durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Chlorsalicylsäurealdehyd, $C_6H_3ClOH . COH$; es krystallisirt aus wasserfreiem Alkohol oder Aether in irisirenden Schuppen.

Tribromhydrosalicylamid[2]), $(C_6H_3BrOH . CH)_3\} N_2$, entsteht auf dieselbe Weise, wie die Chlorverbindung, aus Bromsalicylaldehyd,

$$C_6H_3BrOH . COH,$$

und ist demselben in seinen Eigenschaften und Umsetzungen sehr ähnlich.

Salicylanilid[3]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_4OHCH)_2'' \\ (C_6H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2$,

Dasselbe entsteht beim Erwärmen von Anilin und Salicylaldehyd. Es wird nach Schischkoff aus seiner alkoholischen Lösung in gelben Krystallen erhalten, während es nach Schiff eine röthliche oder braungelbe, ölige Flüssigkeit bildet, welche geruchlos und von bitterem Geschmack ist. Es hat keine basischen Eigenschaften. Durch Säuren wird es allmälig in Salicylaldehyd und Anilinsalz zerlegt. Das Hydrosalicylanilid bildet, analog dem Hydrosalicylamid, salzartige Metallverbindungen, welche

[1]) Cahours, Jahresber. d. Chem. 1847/48, 581. Herrlein, Journ. pr. Chem, 32, 68. Ettling, Ann. Chem. Pharm. 29, 309. 35, 261. Laurent, Revue scientif. 16, 393. [2]) Piria, Ann. chim. et. phys. 69, 309. [3]) Schischkoff, Ann. Chem. Pharm. 104, 373. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 150, 193. Haarmann, Berl. chem. Ges. 6, 338.

durch Einwirkung von Anilin auf die Metallderivate des Salicylaldehyds dargestellt werden können.

Das Kupfersalz, welches ein olivengrünes Krystallpulver bildet, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Kupfersalicylaldehyd,

$$[C_6H_4(COH)]O_2Cu.$$

Durch Einwirkung eines Diamins, z. B. Toluylendiamin, auf Kupfersalicylaldehyd entsteht ebenfalls ein Kupfersalz als dunkelgrünes krystallinisches Pulver. — Analog dem Anilin wirkt Aethylanilin auf Salicylaldehyd unter Bildung von Hydrosalicyl-Aethylanilid ein.

Hydroäthylsalicylamid[1], $(C_6H_4OC_2H_5CH)_3''\}N_2$.

Dasselbe entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethylsalicylaldehyd, $C_6H_4OC_2H_5 \,.\, COH$; es krystallisirt aus heissem Alkohol, wie es scheint unter geringer Zersetzung, in kleinen, glänzenden, schiefen Prismen. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Salzsäure, jedoch ganz unlöslich in kalter Natron- oder Kalilauge. Auf dem Wasserbade schmilzt es zu einem farblosen Oel, beim Erhitzen auf 160 bis 165° wird es in eine Base von gleicher Zusammensetzung, das Aethylsalidin, umgewandelt. Dasselbe ist ein amorphes Pulver, welches mit Salzsäure ein ebenfalls amorphes Salz bildet, während das Platindoppelsalz als schwach krystallinischer Niederschlag erhalten werden kann.

Durch Einwirkung von Aethylsalicylaldehyd[2] auf Anilin oder Aethylanilin entstehen Verbindungen, welche dem Hydrosalicylanilid entsprechen.

Anishydramid[3], $C_{24}H_{24}N_2O_3 = (C_6H_4OCH_3CH)_3''\}N_2$.

Dasselbe krystallisirt in harten Prismen, welche gegen 120° schmelzen und einen schwachen Geruch besitzen. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in siedendem Alkohol, Aether und warmer Salzsäure. Das Anishydramid entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Anissäurealdehyd, und wird am besten durch längeres Stehenlassen des letzteren mit 5 Vol. gesättigter wässeriger Ammoniaklösung erhalten. Das Anisaldehyd verwandelt sich dabei allmälig in eine krystallinische Masse von Anishydramid, welches durch Pressen zwischen Fliesspapier gereinigt wird. — Durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure bildet sich ein dem Hydrocyanbenzid analoger Körper. Durch Erhitzen auf 170° geht das Anishydramid in eine isomere Verbindung, das

Anisin[4], über. Dasselbe krystallisirt in durchsichtigen Säulen, ist schwer löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in Alkohol und

[1] Perkin, Ann. Chem. Pharm. 145, 308. [2] Schiff, Ann. Chem. Pharm. 150, 195. [3] Cahours, Ann. Chem. Pharm. 56, 309. [4] Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. 88, 128.

Aether. Die Lösung reagirt stark alkalisch und besitzt einen bitteren Geschmack. Mit Säuren entstehen krystallisirbare Salze. Das salzsaure Salz, $C_{24}H_{24}N_2O_3 . HCl + 2^1/_2 H_2O$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren. Das Salz ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Mit Platinchlorid bildet es ein in orangegelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz.

Diamine mit dreiwerthigen Radicalen.

Benzenylphenyldiamin[1], $\left.\begin{matrix} C_7H_5''' \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$.

Dasselbe krystallisirt in kleinen Blättchen oder körnigen Krusten, welche bei 111 bis 112° schmelzen. Es ist wenig löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Das salzsaure Salz der Base bildet sich durch Erhitzen von Benzonitril, C_6H_5CN, oder von Thiobenzamid, $C_6H_5CSNH_2$, mit salzsaurem Anilin, in letzterem Falle unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Die beiden Reactionen vollziehen sich im Sinne folgender Gleichungen:

I.

$$C_6H_5CN + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl = \left.\begin{matrix} C_6H_5C \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2HCl.$$

II.

$$C_6H_5CSNH_2 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl = \left.\begin{matrix} C_6H_5C \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2HCl + H_2S.$$

Die Salze des Benzenylphenyldiamins krystallisiren nur theilweise. Das salzsaure Salz ist ein in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslicher Syrup. Das oxalsaure Salz bildet Nadeln; das salpetersaure Warzen. Beide sind in kaltem Wasser wenig löslich.

Benzenyldiphenyldiamin[2], $\left.\begin{matrix} C_7H_5''' \\ (C_6H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$,

wurde bereits von Gerhardt dargestellt. Dasselbe bildet kleine Nadeln, welche bei 144° schmelzen. Es ist sehr zersetzlich, wird an der Luft

[1]) Bernthsen, Berl. chem. Ges. 9, 429. [2]) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 108, 217. Wallach, Berl. chem. Ges. 8, 313. Bernthsen, ibid. 9, 429.

feucht und zerfällt schon beim Erhitzen mit Alkohol unter Bildung von Benzanilid. Das Benzenyldiphenyldiamin entsteht durch Einwirkung von Anilin auf das Imidchlorid des Benzanilids, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CCl)''\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, welches durch Behandlung von Benzanilid mit Fünffach-Chlorphosphor gewonnen wird, nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5CCl)''\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}(C_6H_5C)'''\\ (C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2 + HCl.$$

Ausserdem lässt es sich durch Erhitzen des vorhin beschriebenen Benzenylphenyldiamins mit salzsaurem Anilin darstellen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5C\\ C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}NCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5C\\ (C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2 + NH_4Cl.$$

Es entsteht daher auch bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Thiobenzamid und Benzonitril.

Benzenyltolyldiamin[1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_5C)'''\\ C_6H_4CH_3\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, krystallisirt in durchsichtigen Täfelchen, welche bei 99 bis 99,5° schmelzen. Es verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Benzenylphenyldiamin. Die Base entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Toluidin auf Benzonitril, neben dem gleich zu beschreibenden Benzenylditolyldiamin, welches ein sehr schwer lösliches salzsaures Salz bildet, daher leicht von Benzenyltolyldiamin zu trennen ist. Das oxalsaure Benzenyltolyldiamin bildet kleine weisse, in Alkohol und Wasser ziemlich leicht, in Aether nicht lösliche Nadeln. Das salpetersaure Salz krystallisirt in weissen, langen, in Wasser ziemlich löslichen Nadeln.

Benzenylditolyldiamin[1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_5C)'''\\ (C_6H_4CH_3)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2$, dessen Bildung bei der vorigen Verbindung bereits erwähnt wurde, bildet schwach gelbliche, dicke Prismen. Es ist in Alkohol und Aether viel weniger löslich, als die vorige Verbindung. Die Base schmilzt bei 131 bis 132° und sublimirt bei höherer Temperatur. Das salzsaure Platindoppelsalz bildet eine hellgelbe amorphe Masse.

[1] Bernthsen, Berl. chem. Ges. 9, 429.

Phenylacetdiamin [1]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2C)'''\\ H_3\end{matrix}\right\} N_2$.

Dasselbe wird aus seinen Salzen durch Erwärmen mit Kalilauge in Gestalt von Oeltröpfchen abgeschieden, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren. Die Base wird beim Lösen in Wasser oder Alkohol zersetzt und kann auch durch Umkrystallisiren aus Aether nicht vollkommen rein erhalten werden. Sie schmilzt annähernd bei 83 bis 89⁰; sie zieht aus der Luft Kohlensäure an. Das unterschwefligsaure Salz des Phenylacetdiamins entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Thioalphatoluylsäureamid (Thiophenylacetamid), $C_6H_5CH_2CSNH_2$, unter dem gleichzeitigen Einfluss von Sauerstoff der Luft. Seine Bildung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2(C_6H_5CH_2CSNH_2) + 2NH_3 + 4O = (C_8H_{10}N_2) . H_2S_2O_3.$$

Die Entstehung dieses Salzes geht bereits beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Benzylcyanür, $C_6H_5CH_2CN$, vor sich. Die Base lässt sich ausserdem durch Einwirkung Schwefel entziehender Mittel, z. B. Quecksilberchlorid auf ein Gemisch von Thioalphatoluylsäureamid und Ammoniak darstellen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_6H_5CH_2CSNH_2 + 2NH_3 + HgCl_2 = HgS + \left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2C)'''\\ H_3\end{matrix}\right\} N_2 . HCl + NH_4HCl.$$

Die Salze des Phenylacetdiamins krystallisiren theilweise gut. Das schwefelsaure Salz, durch Verdampfen des unterschwefligsauren Salzes mit Schwefelsäure dargestellt, bildet beim Erkalten der concentrirten wässerigen Lösung eine strahlig krystallinische Masse, welche sehr hygroskopisch ist. Das saure schwefelsaure Salz krystallisirt in grossen, durchsichtigen, in Wasser und Alkohol ungemein löslichen Tafeln. Das neutrale oxalsaure Salz bildet weisse Nadeln oder Prismen, welche in Alkohol schwer, in Wasser, besonders warmem, leicht löslich sind. Das saure oxalsaure Salz krystallisirt in Gruppen verfilzter Nadeln und ist in Alkohol leichter löslich als das neutrale. Das salzsaure Salz ist nicht krystallisirbar. Das essigsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 192 bis 193⁰ schmelzen. Das Salz entsteht durch Zersetzung des unterschwefligsauren Phenylacetdiamins mit essigsaurem Blei. Durch Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid entsteht das schön krystallisirende salzsaure Platindoppelsalz. Das unterschwefligsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen, spröden Nadeln, aus Wasser in dicken, oft hohlen Prismen. Es ist in Aether kaum, in Alkohol und kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser dagegen leicht löslich.

[1]) Bernthsen, Berl. chem. Ges. 8, 1319. 9, 429.

Diphenylacetdiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2C)'''\\ C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$, bildet kleine, weisse Nädelchen oder Blättchen, welche ungefähr bei 128 bis 129° schmelzen. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, ausserordentlich löslich dagegen in Alkohol und Aether. Beim Sublimiren bilden sich lange Nadeln. Die Base entsteht analog dem Phenylbenzenyldiamin durch Erhitzen von Thioalphatoluylsäureamid oder Benzylcyanid mit salzsaurem Anilin.

Die meisten Salze können nicht krystallisirt erhalten werden. Das salzsaure Salz bildet noch nach wochenlangem Stehen ein in Wasser wenig lösliches Oel, ebenso das Platindoppelsalz. Das oxalsaure Salz ist jedoch krystallisirbar.

Tolylphenylacetdiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2C)'''\\ C_6H_4CH_3\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht analog der Phenylverbindung durch Einwirkung von salzsaurem Toluidin auf Thioalphatoluylsäureamid oder Benzylcyanid. Es krystallisirt aus Alkohol in dicken, gut ausgebildeten Prismen, welche dem triklinen System anzugehören scheinen. Dieselben sind wenig löslich in Wasser, ungemein leicht löslich in Alkohol und Aether; sie schmelzen bei 118 bis 119° und sublimiren bei höherer Temperatur. Die Salze krystallisiren besser, als diejenigen der phenylhaltigen Base. Das salzsaure Salz bildet anscheinend cubische Krystalle; es ist in kaltem Wasser wenig löslich. Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelben Prismen. Auch das salpetersaure und essigsaure Salz krystallisiren.

Amine der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} (Diphenylgruppe).

Die Amine der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} enstehen durch dieselben allgemeinen Reactionen, wie diejenigen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}; für einzelne, z. B. das Benzidin oder Diamidodiphenyl sind jedoch besondere Bildungsweisen aufgefunden worden. Auch in ihren Reactionen zeigen sie ein den früher beschriebenen aromatischen Aminen durchaus analoges Verhalten.

Monamine.

Amidodiphenyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5\,C_6H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Das Amidodiphenyl ist in zwei isomeren Modificationen bekannt.

Paramidodiphenyl, Xenylamin.

Das Paramidodiphenyl[1]) wurde von Hofmann unter den höher siedenden, bei der Anilinfabrikation entstehenden, basischen Oelen aufgefunden und als Xenylamin beschrieben. Schultz und Osten zeigten, dass diese Base identisch mit dem Paramidodiphenyl ist.

Das Amidodiphenyl krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen, welche bei 48 bis 49° schmelzen (das Xenylamin schmilzt nach Hofmann bei 45°). Es ist leicht löslich in kaltem und warmem Alkohol, sowie in Aether, löst sich schwer in kaltem, jedoch leichter in heissem Wasser.

Die Base entsteht durch Reduction von Paranitrodiphenyl (Schmelzpunkt 113°). Die Nitroverbindung wird am besten mit Zinn und Salz-

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1862, 344. Compt. rend. **55**, 901. Schultz, Ann. Chem. Pharm. **174**, 212. Osten, Berl. chem. Ges. **7**, 170.

säure reducirt, das Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff oder mit Natronlauge zersetzt, und die freie Base mit Wasserdämpfen überdestillirt. Soll das Amidodiphenyl aus den höher siedenden Anilinölen dargestellt werden, so verwendet man das über 330° siedende Product, welches eine braune, klebrige, kaum bewegliche Flüssigkeit darstellt und ein Gemenge von Xenylamin und einer anderen, später zu beschreibenden Base, dem Paranilin, $C_{12}H_{14}N_2$, ist. Zur Trennung dieser Basen wird das Product mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das schwer lösliche schwefelsaure Amidodiphenyl von dem leicht löslichen schwefelsauren Paranilin durch Krystallisation geschieden.

Das Amidodiphenyl erzeugt dem Anilin ähnliche Derivate. Durch Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl lässt sich daraus eine tertiäre Base und eine Ammoniumbase darstellen. Mit salpetriger Säure entsteht Diazoamidodiphenyl. Brom, Jod, Chlor wirken unter Bildung von schwarzen unkrystallisirbaren Producten auf Amidodiphenyl ein.

Die Salze des Amidodiphenyls krystallisiren gut. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5C_6H_4\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, bildet kleine farblose Blättchen, welche in kaltem und heissem Wasser löslich sind. Das schwefelsaure Amidodiphenyl, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5C_6H_4\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2O_2SO_2$, durch Behandlung der freien Base mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Das oxalsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5C_6H_4\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2O_2C_2O_2$, bildet lange, weisse Nadeln, welche in Alkohol, in kaltem und heissem Wasser leicht löslich sind. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5C_6H_4\\H_3\end{matrix}\right\}NNO_3$, bildet in kaltem und heissem Wasser leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen. Das salzsaure Amidodiphenyl-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5C_6H_4\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

krystallisirt in gelben Blättchen, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich sind.

Amidonitrodiphenyl [1]) (Paranitroparamidodiphenyl),

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_8NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N,$$

krystallisirt aus Alkohol in sehr kleinen, lebhaft roth gefärbten Nadeln, welche nach Fittig bei 160°, nach Schultz bei 198° schmelzen und sich bei höherer Temperatur, theilweise unter Zersetzung, verflüchtigen. Es löst sich leicht in Alkohol, besonders in siedendem, und ist in kaltem wie heissem Wasser so gut wie unlöslich. Zu seiner Darstellung wird

[1]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. **124**, 279. Schultz, ibid. **174**, 222.

Dinitrodiphenyl (Schmelzpunkt nach Fittig 213°, nach Schultz 233°) in alkoholischer Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt, da sich beim Erwärmen auch das später zu beschreibende Diamidodiphenyl bildet. Der nach dem Verdampfen des Alkohols erhaltene Rückstand wird mit Wasser, in dem sich nur das etwa gebildete Diamin löst, ausgekocht, bis Schwefelsäure keine Fällung mehr erzeugt, dann in Salzsäure gelöst, vom Schwefel abfiltrirt und aus dem salzsauren Salz das Amidonitrodiphenyl mit Ammoniak ausgefällt. Dasselbe zeigt keine basischen Eigenschaften. Durch Oxydation mit Chromsäure und Essigsäure entsteht Paranitrobenzoësäure. Durch Ueberführung in die Diazoverbindung und Zersetzen des Diazoperbromids mit Alkohol entsteht Paranitroparabromdiphenyl (Schmelzpunkt 173°).

Isoamidonitrodiphenyl [1] (Paramidonitrodiphenyl), $\left.\begin{matrix} C_{12}H_8NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, in kurzen, rothen Säulen, welche bei 97 bis 98° schmelzen. Es ist fast unlöslich in Wasser. Mit Säuren liefert das Isoamidonitrodiphenyl gut krystallisirende Salze. Zur Darstellung der Base wird Isodinitrodiphenyl (Schmelzpunkt 93,5°) in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff reducirt, der nach dem Verdampfen des Alkohols bleibende Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, die Base aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_8NO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln. Durch Zersetzung des aus dem Isoamidonitrodiphenyl entstehenden Perbromids der Diazoverbindung mit Alkohol entsteht Paranitrobromdiphenyl (Schmelzpunkt 65°).

Diäthylamidodiphenyl [2] (Diäthylxenylamin), $\left.\begin{matrix} C_6H_5C_6H_4 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche unter 100° schmelzen und bei höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig sind. Die Base ist leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und unlöslich in Wasser. Sie entsteht durch wiederholte Behandlung von Xenylamin mit Jodäthyl und Silberoxyd. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_9 \\ (C_2H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} NJ$, krystallisirt in Tafeln. Das salzsaure Platinchlorid-Diäthylamidodiphenyl bildet Prismen. Das bromwasserstoffsaure Salz ist sehr leicht löslich. Wird das Diäthylamidodiphenyl mit Jodmethyl (Jodäthyl wirkt nicht mehr darauf ein) behandelt, so entsteht das Jodür einer Ammoniumbase,

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_9 \\ (C_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} NJ,$$

[1] Schultz, Ann. Chem. Pharm. 174, 225. [2] Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1862, 345. Compt. rend. 55, 781, 901.

welches mit Silberoxyd eine stark alkalische Lösung der freien Base liefert.

Das salzsaure Platindoppelsalz derselben, $\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_9\\(C_2H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, bildet schwer lösliche nadelförmige Krystalle.

Amidodiphenyl.

Das Amidodiphenyl entsteht durch Reduction des bei 37⁰ schmelzenden Nitrodiphenyls [1]) (wahrscheinlich Orthonitrodiphenyl) mit Zinn und Eisessig. Die Base schmilzt bei 44 bis 45⁰ und liefert gut krystallisirende Salze. Wird das Amidodinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht ein Chloramidodiphenyl, welches bei 48⁰ schmilzt. Dasselbe liefert ebenfalls gut krystallisirende Salze, welche jedoch sehr leicht unter Verlust ihrer Säure zersetzt werden.

Diamine.

Diamidodiphenyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ oder $\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}$.

Das Diamidodiphenyl ist in zwei isomeren Modificationen dargestellt, welche den beiden bekannten Dinitrodiphenylen entsprechen.

Benzidin, Diparamidodiphenyl.

Das Benzidin [2]) wurde zuerst von Zinin durch Einwirkung von reducirenden Mitteln auf Azobenzol und Azoxybenzol dargestellt. Fittig wies die Identität desselben mit dem aus Dinitrodiphenyl erhaltenen Diamidodiphenyl nach.

Das Benzidin krystallisirt aus der heissen, wässerigen Lösung in farblosen, glänzenden Schuppen, welche zwischen 118 und 119⁰ schmelzen und bei stärkerem Erhitzen theilweise unter Zersetzung sublimiren. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether. Die Lösungen besitzen einen scharfen, alkalischen, pfefferartigen Geschmack. Das Benzidin [3]) liefert mit oxydirenden Substanzen sehr empfindliche Farbenreactionen. Von übermangansaurem Kali wird es blau gefärbt, während mit Chromsäure ein schwarzer, mit Chlor ein rother Körper entsteht.

Das Benzidin entsteht durch Einwirkung von Säuren auf Hydrazo-

[1]) H. Lüddens, Berl. chem. Ges. **8**, 870. [2]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. **85**, 328. Berz. Jahresber. 1847, 593. Fittig, Ann. Chem. Pharm. **124**, 280. [3]) Schultz, Ann. Chem. Pharm. **174**, 226.

benzol[1]), daher auch durch Reduction von Azoxybenzol und Azobenzol in saurer Lösung, indem der Entstehung des Benzidins die Bildung von Hydrazobenzol vorausgeht. Die folgenden Gleichungen mögen diese Bildungsweise erläutern:

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2O}_{\text{Azoxybenzol}} + 2H = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2}_{\text{Azobenzol.}} + H_2O$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2}_{\text{Azobenzol}} + 2H = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2H_2}_{\text{Hydrazobenzol.}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2H_2}_{\text{Hydrazobenzol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_4\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Benzidin.}}$$

Das beste Reductionsmittel für das Azobenzol ist schweflige Säure[2]), welche dasselbe direct in schwefelsaures Benzidin umwandelt. Auch rauchende Salzsäure[3]) führt beim Erhitzen auf 115° die Azoverbindung in Benzidin über. Das Benzidin entsteht ferner durch Reduction von Dinitrodiphenyl[4]), $C_{12}H_8(NO_2)_2$ (Schmelzpunkt 233°), und endlich bei der Einwirkung von Natriumamalgam[5]) auf eine Essigsäure enthaltende alkoholische Lösung von Nitrobenzol.

Zur Darstellung des Benzidins nach Zinin wird Azobenzol in alkoholischer Lösung so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis die anfangs orangefarbene Lösung gelb geworden ist, darauf wird die Flüssigkeit erhitzt, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, und die beim Erkalten auskrystallisirenden silberglänzenden Krystallblätter in Alkohol gelöst. Die Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt, und das gut ausgewaschene schwefelsaure Benzidin mit kaustischem Ammoniak zerlegt. Zur Darstellung aus Dinitrodiphenyl wird nach Fittig die ammoniakhaltige alkoholische Lösung nach anhaltender Behandlung mit Schwefelwasserstoff zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, und aus dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure das schwer lösliche schwefelsaure Benzidin gefällt, welches durch Ammoniak zerlegt wird.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzidin wird nach Noble[6]) Azobenzol regenerirt. Nach Griess[7]) bilden sich Tetrazoderivate des Diphenyls (siehe Diazoverbindungen). Mit Jodäthyl[8]) entsteht jodwasserstoffsaures Diäthylbenzidin (S. 310). Beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure bildet sich Chinon. Die Salze des Benzidins krystallisiren theilweise gut; sie werden durch kohlensaure und kaustische Alkalien weiss gefällt. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_6\end{matrix}\right\}NCl_2$, krystallisirt

[1]) Jahresber. d. Chem. 1863, 424. Chem. News. 8, 29. [2]) Zinin, Jahresber. d. Chem. 1852, 627. [3]) Jahresber. d. Chem. 1864, 438. [4]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 124, 280. [5]) Werigo, Ann. Chem. Pharm. 135, 176. [6]) Ann. Chem. Pharm. 98, 253. [7]) Jahresber. 1866, 460. [8]) P. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 115, 365.

in dünnen, rhombischen, glänzenden, an der Luft unveränderlichen Blättchen. Es ist leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol, jedoch fast unlöslich in Aether. Das Platindoppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_6\end{matrix}\right\} NCl_2 \,.\, PtCl_4$, bildet ein glänzendes, gelbes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt. Mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Benzidin ebenfalls ein in glänzenden Blättern krystallisirendes Doppelsalz. Das salpetersaure Salz krystallisirt in rectangulären Tafeln, ist in Wasser leicht löslich und wird durch concentrirte Salpetersäure zerstört. Schwefelsaures Benzidin, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2$, ist in siedendem Wasser und Alkohol fast unlöslich; es wird daher aus nicht zu verdünnten Lösungen der Base durch Schwefelsäure als mattes, weisses Pulver gefällt. Das phosphorsaure Salz, fast ebenso schwer löslich wie das schwefelsaure, fällt, je nach der Verdünnung der Lösungen, in feinen Schuppen oder als Krystallmehl nieder. Das oxalsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2C_2O_2,$$

krystallisirt in Büscheln von feinen Nadeln und ist ebenfalls schwer löslich in Wasser und Alkohol. Das essigsaure, weinsaure und benzoesaure Benzidin krystallisiren gut.

Dibrombenzidin[1]), Dibromdiamidodiphenyl, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6Br_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch Reduction von Dibromdinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure.

Es setzt sich aus der alkoholischen Lösung in kleinen, zu halbkugelförmigen Aggregaten vereinigten Krystallen ab. Es ist vollständig unlöslich in Wasser, schmilzt bei 89° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Abscheidung von viel Kohle.

Die Verbindung zeigt schwächere basische Eigenschaften als das Benzidin; das salzsaure Salz, welches aus der heissen Lösung der Base in verdünnter Salzsäure durch concentrirte Salzsäure gefällt wird, bildet kleine farblose Prismen und zersetzt sich beim Lösen in Wasser. Auch das Platindoppelsalz lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren.

Nach Werigo[2]) entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Azobenzol ebenfalls ein Dibrombenzidin. Dasselbe krystallisirt in schwach gelben, goldglänzenden Nadeln, welche bei ungefähr 205° schmelzen.

[1]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. **132**, 207. [2]) Ann. Chem. Pharm. **135**, 176.

Dinitrobenzidin[1]), Dinitrodiamidodiphenyl, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6(NO_2)_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, wird durch Kochen von Dinitroacetobenzidin, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6(NO_2)_2\\(CH_3CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, mit Kalilauge dargestellt. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Aether und siedendem Alkohol und setzt sich aus der alkoholischen Lösung in grösseren kantharidenartig schillernden Krystallen ab. Es schmilzt noch nicht bei 300° und lässt sich bei höherer Temperatur sublimiren. Durch Einwirkung von Reductionsmitteln zerfällt es in Benzidin und Ammoniak. Das salzsaure Salz krystallisirt in glänzenden, dunkelgelben Blättchen; es ist sehr leicht zersetzlich.

Diäthylbenzidin[2]), Diäthyldiamidodiphenyl, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$.
Die Base ist eine feste krystallinische Verbindung, welche bei 65° schmilzt und bei 60° wieder erstarrt. Das jodwasserstoffsaure Salz derselben entsteht durch Erhitzen von Benzidin mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung auf 100°; das Salz liefert durch Fällung mit Ammoniak die freie Base. Die Salze krystallisiren gut. Das salzsaure Diäthylbenzidin-Platinchlorid ist ein schwer löslicher krystallinischer Körper. Mit Jodäthyl liefert das Diäthylbenzidin das jodwasserstoffsaure Salz einer neuen Base, des schön krystallisirenden

Teträthylbenzidins, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}N_2$, welches bei 85° schmilzt und bei 80° wieder erstarrt. Mit Säuren liefert diese Base ebenfalls gut krystallisirende Salze. Wird Teträthylbenzidin mit Jodmethyl (die Einwirkung von Jodäthyl ist sehr wenig energisch) behandelt, so entsteht das jodwasserstoffsaure Salz des Teträthyldimethyldiammoniumoxydhydrats,

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\(C_2H_5)_4\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}N_2J_2,$$

welches schwer löslich in Alkohol ist und aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirt. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf die wässerige Lösung entsteht daraus eine stark alkalische Flüssigkeit, welche gut krystallisirende Salze liefert. Das Platindoppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\(C_2H_5)_4\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N_2Cl_2PtCl_4$, krystallisirt aus siedender concentrirter Salzsäure in schönen Nadeln.

Diphenylin.

Die Base[3]) krystallisirt aus Alkohol in grossen, glänzenden Blättern, welche bei 53° schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in

[1]) Strakosch, Berl. chem. Ges. **5**, 236. [2]) P. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **115**, 365. [3]) G. Schultz, Berl. chem. Ges. **9**, 547.

kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Oxydationsmittel greifen die Base leicht an. Zu ihrer Darstellung wird Isoamidonitrodiphenyl (siehe S. 306) mit Zinn und Salzsäure reducirt, und aus dem Zinndoppelsalz die freie Base auf gewöhnlichem Wege dargestellt. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz krystallisiren in glänzenden Blättchen, das phosphorsaure in langen Nadeln.

Das salzsaure Salz bildet ebenfalls Blättchen.

Diamidodiphenylmethan [1]), $\left.\begin{matrix} C_{13}H_{10} \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$.

Abkömmling von Diphenylmethan, $C_6H_5CH_2C_6H_5$. Die Base entsteht durch Reduction von Dinitrodiphenylmethan, $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$ (Schmelzpunkt 183°). Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, welche dem Benzidin täuschend ähnlich sind und bei 85° schmelzen. Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; es krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in kleinen, weissen Blättchen. Das schwefelsaure Salz bildet glänzende, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystallblättchen. Ein Diamin, welches zu dem Diamidodiphenylmethan in nahem Verhältnisse steht, ist das Diamidobenzophenon [2]) (Flavin), $\left.\begin{matrix} C_{13}H_{10}O \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$. Dasselbe entsteht durch Reduction von Dinitrobenzophenon und bildet lange, hellgelbe, in Wasser unlösliche Nadeln, welche bei 165° schmelzen.

Diamidodibenzyl [3]), $\left.\begin{matrix} C_{14}H_{12} \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$.

Abkömmling von Dibenzyl, $C_6H_5CH_2 . C_6H_5CH_2$. Die Base krystallisirt aus heissem Wasser in völlig farblosen, glänzenden Schuppen, welche bei 132° schmelzen und in höherer Temperatur fast unzersetzt sublimiren. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol.

Zu seiner Darstellung wird Dinitrodibenzyl, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$ (Schmelzpunkt 166 bis 167°), mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Base aus der vom Zinn befreiten Lösung mit Ammoniak gefällt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Salze, durch Auflösen der freien Base in den betreffenden Salzen dargestellt, krystallisiren gut. Das salzsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_{12} \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2,$$

bildet farblose, kleine Nadeln, welche löslich in Wasser und Alkohol,

[1]) Doer, Berl. chem. Ges. 5, 795. [2]) Doer, Berl. chem. Ges. 5, 797. Laurent u. Chancel, Jahresber. d. Chem. 1847 u. 1848, 667. [3]) Stelling u. Fittig, Ann. Chem. Pharm. **137**, 262. Leppert, Berl. chem. Ges. 9, 14.

schwer löslich in concentrirter Salzsäure sind. Das Platindoppelsalz,

$$\left(\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2\Big) . PtCl_4,$$

krystallisirt in prachtvollen, goldglänzenden, concentrisch vereinigten Nadeln, welche leicht zersetzlich sind. Das schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2,$$

bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches schwer löslich in Wasser ist. Das neutrale oxalsaure Diamidodibenzyl, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2C_2O_2$, ist ein in Wasser ziemlich schwer lösliches krystallinisches Pulver, während das saure Salz grosse, durchsichtige, prismatische Krystalle bildet.

Das chromsaure Salz krystallisirt in ziemlich grossen, goldgelben, stark glänzenden Nadeln.

Diamidobenzyltoluol[1]), $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$.

Die Base leitet sich von dem Kohlenwasserstoff, $C_6H_5CH_2 . C_6H_4CH_3$, ab und entsteht durch Reduction von Dinitrobenzyltoluol, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, mit Zinn und Salzsäure. Die freie Base bildet nach dem Abscheiden aus dem salzsauren Salz durch Kali ein weisses krystallinisches Pulver, welches in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Lösungen färben sich leicht braun.

Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Nadeln oder Blättchen. Das schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2,$$

scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in langen farblosen Nadeln ab.

Amine der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16}.

Es sind nur Derivate des Stilbens, $C_{14}H_{10}$, nämlich das Nitroamidostilben und das Diamidostilben bekannt.

Nitroamidostilben[2]), $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{10}NO_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Reduction von Dinitrostilben, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2$, mit Schwefelammonium; es krystallisirt aus heissem Nitrobenzol in purpurrothen Blättchen, welche in Nitrobenzol

[1]) Zinke, Berl. chem. Ges. 5, 683. 7, 982. [2]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 6, 328.

leicht, dagegen schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser sind. Es schmilzt bei 229 bis 230° und sublimirt bei höherer Temperatur. Das Nitroamidostilben ist eine schwache Base. Aus seiner Lösung in heisser Salzsäure krystallisirt das salzsaure Salz in langen, seideglänzenden, gelblichen Nadeln. Dieselben werden durch Wasser zersetzt, können jedoch aus Alkohol, welchem etwas Salzsäure zugesetzt ist, umkrystallisirt werden.

Diamidostilben, $\left.\begin{matrix} C_{14}H_{10} \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen, welche an der Luft braun werden. Es schmilzt bei 170° ebenfalls unter Bräunung und sublimirt in höherer Temperatur in weissen Nadeln. Es ist schwer löslich in Benzol, Aether und Wasser, wird dagegen von Alkohol leicht aufgenommen. Zu seiner Darstellung wird Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, nach dem Verdunsten des Alkohols die Base mit Salzsäure ausgezogen und das salzsaure Salz mit Kali zersetzt. Das salzsaure Diamidostilben krystallisirt in grossen, weissen Blättchen, welche leicht in heissem Wasser und Salzsäure, schwer in Alkohol löslich sind. Das schwefelsaure Salz bildet nadelförmige Krystalle, welche in verdünnter Schwefelsäure und Wasser leicht löslich sind. Das salpetersaure Salz scheidet sich in gelben, körnigen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen ab.

Anhang zu den Aminen der Diphenylgruppe.

Carbazol, Imidodiphenyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_9N = \left.\begin{matrix} (C_6H_4C_6H_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} N.$

Das Carbazol[1]) wurde von Graebe und Glaser in dem rohen Anthracen aufgefunden. Graebe betrachtet die Base als Diphenyl, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radical (NH)'' ersetzt sind, und bezeichnet sie dem entsprechend als Imidodiphenyl.

Das Carbazol bildet weisse Blättchen oder Tafeln, welche dem reinen Anthracen sehr ähnlich sind. Es schmilzt bei 238°, siedet bei 338° (corr. 351,5°) und lässt sich beim Erwärmen sublimiren. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloroform, jedoch wenig in der Kälte; am besten eignen sich Kohlenwasserstoffe wie Xylol zum Umkrystallisiren.

[1]) Graebe u. Glaser, Ann. Chem. Pharm. **163**, 343. Graebe, Ann. Chem. Pharm. **167**, 125.

Das Carbazol entsteht bei der Destillation von Anilin mit Kalk [1]) und beim Durchleiten von Anilin, Diphenylamin oder Methyldiphenylamin [2]) durch eine glühende Röhre, in den beiden ersten Fällen nach folgenden Gleichungen:

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N\Big) = C_{12}H_9N + 2H + NH_3.$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\} N = C_{12}H_9N + 2H.$$

Bei der Bildung aus Methyldiphenylamin entstehen, wie bereits angeführt wurde (S. 195) verschiedene Nebenproducte.

Zur Darstellung des Carbazols dienen die zwischen 300 und 360° siedenden Destillationsproducte des Steinkohlentheers. Dieselben enthalten etwas mehr als die Hälfte an Carbazol, welches entweder durch Umkrystallisiren aus über 100° siedenden Steinkohlentheerölen rein erhalten, oder besser durch Zusatz von Pikrinsäure (1,5 des angewandten Rohmaterials) zu dieser Lösung zuerst in die Pikrinsäureverbindung übergeführt wird. Die beim Erkalten dieser Lösung sich abscheidenden rothen Nadeln der Pikrinsäureverbindung werden abfiltrirt, mit Theerölen gewaschen und durch anhaltendes Kochen mit wässerigem Ammoniak zerlegt. Das so erhaltene Carbazol, welches gewöhnlich schwach bräunlich gefärbt ist, kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus Theerölen oder Alkohol vollkommen farblos erhalten werden.

Das Carbazol hat keine basischen Eigenschaften; es bildet keine Salze. Es ist ein sehr beständiger Körper und widersteht vielen sonst kräftig wirkenden Reactionsmitteln. Von Salzsäure wird es selbst beim Erhitzen auf 300° nicht verändert. Von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, von concentrirter wird es schon in der Kälte mit rein gelber Farbe gelöst, jedoch beim Verdünnen mit Wasser zum grössten Theil unverändert wieder ausgefällt. Beim Erwärmen der Schwefelsäurelösung entstehen Sulfosäuren. Wird die Lösung des Carbazols in Schwefelsäure mit einer Spur Salpetersäure, Chromsäure, Chlor oder anderen oxydirenden Substanzen versetzt, so färbt sie sich intensiv grün. Salpetersäure und Carbazol bilden Mono- oder Dinitrocarbazol. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf eine Lösung von Carbazol in Schwefelkohlenstoff bilden sich wesentlich Tetrabrom- oder Tetrachlorcarbazol. Durch Erwärmen von Carbazol mit Jodwasserstoff bei Gegenwart von Phosphor auf 200 bis 250°, entsteht eine wasserstoffreichere basische Verbindung, das Carbazolin. Andere Reductionsmittel bewirken keine Veränderung. Durch Einwirkung von Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid wird ein Atom Wasserstoff des Carbazols durch

[1]) Braun u. Greiff, Berl. chem. Ges. 5, 276. [2]) Graebe, Berl. chem. Ges. 7, 49.

Acetyl ersetzt. Jodäthyl wirkt nicht ein. Mit Pikrinsäure entsteht ein Additionsproduct. Beim Ueberleiten von Carbazol über glühenden Zinkstaub oder Natronkalk findet keine Veränderung statt, auch nicht beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit einer alkoholischen Kalilösung auf 300⁰. Beim Glühen mit Kalikalk wird ein kleiner Theil unter Bildung von Ammoniak zersetzt.

Carbazol-Pikrinsäure, $C_{12}H_9N . C_6H_2(NO_2)_3OH$, deren Darstellung bereits beschrieben wurde, krystallisirt in grossen, rothen Säulen, welche bei 182⁰ schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil sublimiren. Die Verbindung ist in der Kälte wenig löslich in Benzol und absolutem Alkohol, in der Wärme ziemlich reichlich. Das beste Lösungsmittel sind die hochsiedenden Theeröle. Durch einen grossen Ueberschuss des Lösungsmittels, besonders von Alkohol, tritt Zersetzung ein. Wasser und Alkalien zerlegen die Verbindung in ihre Componenten.

Acetylcarbazol, $C_{12}H_8(C_2H_3O)N$, krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nadeln, aus verdünntem Alkohol in länglichen, platten Säulen. Es schmilzt bei 69⁰ und lässt sich über 330⁰, jedoch unter erheblicher Zersetzung, destilliren. Es ist wenig löslich in Wasser, selbst in siedendem, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Zu seiner Darstellung werden am besten gleiche Theile Carbazol und Essigsäureanhydrid auf 226 bis 240⁰ erhitzt, worauf die gebildete Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

Das Acetylcarbazol liefert mit Pikrinsäure eine der Carbazol-Pikrinsäure analoge Verbindung.

Carbazolin, $C_{12}H_{15}N$. Dasselbe krystallisirt in seideglänzenden, weissen, flachen Nadeln oder Säulen, welche bei 99⁰ schmelzen und schon unter 100⁰ sublimiren. Es siedet bei 296 bis 297⁰, ist auch mit den Wasserdämpfen flüchtig und besitzt beim Erwärmen einen eigenthümlichen stechenden Geruch. Seine Dampfdichte ist = 6,06 (ber. 5,99). In Wasser löst sich Carbazolin nur sehr wenig, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Zu seiner Darstellung werden 6 Grm. Carbazol, 2 Grm. Phosphor und 7 bis 8 Grm. Jodwasserstoffsäure 8 bis 10 Stunden auf 220 bis 240⁰ erwärmt, der Röhreninhalt zur Lösung des jodwasserstoffsauren Carbazolins mit Wasser gekocht, filtrirt, die Lösung mit Natronlauge oder Ammoniak gefällt und die freie Base, nach dem Waschen mit Wasser, aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Carbazolin wird erst bei hoher Temperatur zersetzt. Oxydirende Substanzen wirken sehr leicht unter Bildung von noch nicht untersuchten Oxydationsproducten auf das Carbazolin ein. Durch Salpetersäure (1,45 specif. Gewicht) entstehen unter heftiger Reaction Nitroverbindungen. Jodäthyl und Chloracetyl bilden eine Aethyl- und Acetylverbindung. Wirkt Jodwasserstoffsäure bei 300 bis 360⁰ auf Carbazolin ein, so entsteht unter Ammoniakbildung ein Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{10}$.

Das Carbazolin bildet Salze, welche sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol sind; es ist jedoch eine schwache Base, so dass die Lösung in Essigsäure beim Verdampfen die freie Base zurücklässt.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_{12}H_{15}N . HCl$, scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Auflösung von Carbazolin in absolutem Aether zuerst als syrupartige Masse aus, welche allmälig krystallinisch erstarrt. Das Salz ist an trockner Luft beständig; es löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, Alkohol und Benzol, wenig in absolutem Aether und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen auf 250 bis 300° verwandelt es sich in das unten beschriebene Hydrocarbazol. Das bromwasserstoffsaure Carbazolin, $C_{12}H_{15}N . HBr$, durch Lösen von Carbazolin in Bromwasserstoffsäure dargestellt, krystallisirt in Tafeln, welche in Aether kaum, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Es liefert beim Erhitzen ebenfalls Hydrocarbazol. Das jodwasserstoffsaure Salz, $C_{12}H_{15}N . HJ$, bildet ebenfalls Tafeln; es zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Bromwasserstoffverbindung.

Hydrocarbazol, $C_{12}H_{13}N$, bildet weisse undeutliche Krystalle, welche bei etwa 120° schmelzen. Es siedet bei 325 bis 330°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Es riecht sehr unangenehm, ähnlich dem Naphtylamin. Zu seiner Darstellung wird das salzsaure Carbazolin mehrere Stunden auf 250 bis 300° erhitzt, wobei es in Salzsäure, Wasserstoff und Hydrocarbazol zerfällt:

$$C_6H_{15}N . HCl = C_{12}H_{13}N + 2H + HCl.$$

Aus dem Reactionsproduct wird das unzersetzte Carbazolin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und das Hydrocarbazol mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Erhitzt man Hydrocarbazol mit Jodwasserstoff und Phosphor, so wird Carbazolin regenerirt. Mit Säuren entstehen keine Salze; Pikrinsäure bildet jedoch eine in braunen Blättchen krystallisirende Verbindung:

$$C_{12}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Acridin.

Zusammensetzung: $C_{12}H_9N$.

Isomer mit dem Carbazol.

Die Base [1]) wurde von Graebe und Caro in dem rohen Anthracen aufgefunden.

Eigenschaften. Das reine Acridin ist eine farblose Verbindung, welche jedoch häufig, besonders in grösseren Krystallen, bräunlich gefärbt

[1]) Graebe und Caro, Ann. Chem. Pharm. **158**, 265. Graebe, Berl. chem. Ges. **5**, 16. Graebe, Ann. Chem. Pharm. **163**, 366.

ist. Aus seiner wässerigen Lösung scheidet es sich in Blättchen oder breiten Nadeln aus, aus verdünntem Alkohol krystallisirt es bei langsamem Verdunsten in kleinen, rechtwinkligen vierseitigen Prismen, welche dem rhombischen Systeme angehören. Es schmilzt bei 107°, sublimirt jedoch schon bei 100° in breiten, grossen Nadeln, siedet bei 360° unzersetzt und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Dampfdichte wurde = 6,10 (berechnet 5,85) gefunden. Das Acridin ist wenig löslich in siedendem, kaum in kaltem Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Die Lösungen reflectiren das Licht blau; sie reagiren alkalisch. Das Acridin sowohl, wie seine Salze, wirken selbst in verdünnten Lösungen heftig brennend auf die empfindlicheren Theile der Haut ein und reizen beim Einathmen zum Husten und Niesen.

Darstellung. Das Acridin findet sich in geringer Menge in dem halbfesten Product, welches beim Fractioniren des Steinkohlentheers zwischen 300 und 330° erhalten wird und zur Darstellung des Anthracens dient. Aus dieser Masse wird dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, und die Lösung mit saurem chromsauren Kali gefällt. Der schmutzig-braune Niederschlag von chromsaurem Acridin wird wiederholt mit heissem Wasser ausgekocht und die aus den heissen Lösungen sich abscheidenden orangegelben Krystalle von chromsaurem Acridin nach dem Waschen mit Wasser durch Ammoniak zerlegt. Zur völligen Reinigung der Base empfiehlt es sich, dieselbe nochmals in Salzsäure zu lösen, die Lösung mit concentrirter Salzsäure, in welcher das salzsaure Acridin schwerer löslich ist, als in Wasser, zu fällen, und das mit verdünnter Salzsäure gewaschene Salz mit Ammoniak zu zerlegen.

Umwandlungen. Das Acridin ist ein ausserordentlich beständiger Körper und liefert daher nur wenige Abkömmlinge. Mit Salpetersäure entstehen Nitroproducte. Schwefelsäure giebt beim Erhitzen mit Acridin auf 200° eine schlecht charakterisirte Sulfosäure. Durch Natriumamalgam wird es in ein Reductionsproduct umgewandelt. Jodäthyl verbindet sich direct mit dem Acridin. Kalihydrat und Salzssäure wirken nicht einmal beim Erhitzen auf 280° zersetzend auf das Acridin ein. Ebenso lässt es sich ohne Zersetzung über glühenden Natronkalk und Zinkstaub destilliren. Auch gegen Oxydationsmittel zeigt es grosse Beständigkeit.

Salze des Acridins. Das Acridin bildet mit den stärkeren Säuren gut krystallisirende Salze, welche in wässeriger Lösung sehr wenig beständig sind, so dass sogar die Salze mit Schwefelsäure und Salzsäure beim Kochen theilweise zersetzt werden. Die Salze mit schwächeren Säuren, z. B. Essigsäure, zersetzen sich beim Kochen unter Abscheidung der freien Base. Kohlensäure liefert kein Salz; die kohlensauren Alkalien fällen die freie Base aus ihren Salzlösungen. Die Salze sind sämmtlich gelb gefärbt; die verdünnten Lösungen reflectiren das Licht mit

blauer Farbe, welche bei concentrirteren Lösungen grün wird und bei sehr concentrirten ganz verschwindet.

Das salzsaure Acridin, $C_{12}H_9N . HCl + H_2O$, krystallisirt aus der heissen, wässerigen Lösung in bräunlich-gelben, oft zolllangen Säulen, welche mit verdünnter Salzsäure zu waschen sind, um sie vollständig rein darzustellen. Die Krystalle verlieren über Schwefelsäure Wasser und haben dann obige Zusammensetzung. Das letzte Krystallwasser lässt sich nicht ohne Verlust von Salzsäure austreiben. Durch Umkrystallisiren aus Wasser bilden sich chlorärmere Producte, z. B. ein Salz, welchem die Formel $3(C_{12}H_{19}N) . 2HCl$ zukommt. Das salzsaure Platindoppelsalz, $(C_{12}H_9N)_2 . 2HCl . PtCl_4$, ist ein gelbliches, krystallinisches Pulver, welches aus mikroskopischen Nadeln besteht. Es ist in Wasser kaum löslich. Die Doppelsalze mit Quecksilberchlorid und Goldchlorid bilden ebenfalls in Wasser unlösliche, gelbe, krystallinische Niederschläge. Das schwefelsaure Acridin, $(C_{12}H_9N)_2 . SO_4H_2 + H_2O$, krystallisirt aus wässeriger Lösung in goldgelben Nadeln oder grossen Säulen, welche leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem und schwer in Alkohol löslich sind. Dieselben verwittern über Schwefelsäure, indem sie 1 Mol. Krystallwasser verlieren, und dann obiger Formel entsprechen. Bei 90 bis 100^0 entweicht das übrige Krystallwasser neben freiem Acridin. Das saure schwefelsaure Salz, $(C_{12}H_9N)_4 . 3(SO_4H_2)$, scheidet sich aus stark schwefelsaurer Lösung in gelben Nadeln aus, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind, und beim Umkrystallisiren aus ersterem in das neutrale Salz übergehen. Chromsaures Acridin,

$$(C_{12}H_9N)_2 . H_2CrO_4,$$

krystallisirt aus siedendem Wasser in orangegelben Nadeln. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser. Beim Umkrystallisiren wird eine chromärmere Verbindung erhalten. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Base unter Hinterlassung von Chromoxyd. Das salpetersaure Salz bildet in Wasser lösliche, gelbe Nadeln.

Acridinhyperjodid, $C_{12}H_9NJH . J$, entsteht durch Behandlung von jodwasserstoffsaurem Acridin mit einer alkoholischen Jodlösung. Es bildet braunrothe Tafeln, welche in Alkohol löslich sind und beim Kochen mit Wasser in Jod und jodwasserstoffsaures Acridin zersetzt werden, eine Umwandlung, welche das fein gepulverte Salz schon in der Kälte durch wässerige schweflige Säure erleidet. Es existirt noch eine jodreichere Verbindung.

Nitroacridin: $C_{12}H_8NO_2N$.

Beim Erwärmen von Acridin mit Salpetersäure (1,45 specif. Gewicht) entstehen zwei isomere Mononitroacridine und ein Dinitroacridin. Letzteres scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus, da es sich nicht mit Säu-

ren verbindet, während die beiden Mononitroderivate als salpetersaure Salze in Lösung bleiben. Dieselben liefern durch Zersetzung mit Ammoniak die freie Base, welche durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkohol getrennt werden. Das α-Nitroacridin setzt sich als das schwer löslichste zuerst aus der alkoholischen Lösung ab und kann leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Das β-Nitroacridin befindet sich in der Mutterlauge und wird ebenfalls durch wiederholtes Umkrystallisiren, wenn auch schwerer als die α-Verbindung, in reinem Zustande erhalten.

α-Nitroacridin krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Blättchen, welche dem Chloranil ähnlich sind. Es schmilzt bei 214° und lässt sich unzersetzt sublimiren. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, etwas mehr in heissem, ziemlich reichlich in Chloroform. Das salzsaure und jodwasserstoffsaure Salz, welches mit Jod ein Hyperjodid bildet, krystallisiren in gelben, in Wasser leicht löslichen Säulen. Das schwefelsaure bildet gelbe Nadeln oder Säulen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich sind.

β-Nitroacridin krystallisirt in harten Blättchen oder Tafeln, welche bei einer nicht ganz reinen Verbindung oft warzenförmig gruppirt sind. Es schmilzt bei 154° und ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Alkohol. Die Salze gleichen denen der α-Verbindung; sie sind nur etwas brauner gefärbt.

Dinitroacridin, $C_{12}H_7(NO_2)_2N$. Dasselbe bildet sich, wie bereits angeführt wurde, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Acridin, wird jedoch am besten durch Erwärmen desselben mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure auf dem Wasserbade dargestellt. Es scheidet sich auf Wasserzusatz aus der Lösung aus und krystallisirt nach dem Waschen mit Wasser aus Eisessig in röthlich-gelben Tafeln, welche in Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich sind.

Hydroacridin, $C_{24}H_{10}N_2$. Dasselbe entsteht neben einer Verbindung, welche sich durch ihre Unlöslichkeit auszeichnet, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Acridin. Es krystallisirt in farblosen Säulen, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 169°, sublimirt in Säulen und destillirt bei stärkerem Erhitzen unter geringer Zersetzung. Zu seiner Darstellung wird am besten eine alkoholische Lösung von Acridin so lange mit Natriumamalgam erwärmt, bis eine Probe der Lösung mit Säuren nicht mehr gelb wird, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit säurehaltigem Wasser versetzt. Das ungelöste wird mit kochendem Alkohol extrahirt, welcher das Hydroacridin löst und die mit entstandene Verbindung ungelöst lässt.

Das Hydroacridin bildet keine Salze. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure greifen es auch beim Kochen nicht an. In concentrirter

Schwefelsäure ist es löslich, jedoch durch Wasser wieder fällbar. Beim Erwärmen der Lösung bildet sich schwefelsaures Acridin.

Beim Erwärmen mit einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure und chromsaurem Kali wird ebenfalls chromsaures Acridin gebildet. Jodwasserstoff bildet beim Erwärmen auf 200 bis 220° jodwasserstoffsaures Acridin. Auch beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 300° und beim Durchleiten durch eine rothglühende Röhre, wird Acridin regenerirt.

Paranilin.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}N_2$.

Die Base ist von Hofmann in den höher siedenden Anilinölen (den sogenannten queues d'aniline) aufgefunden und lässt sich, wie bereits (S. 302) angeführt wurde, von dem gleichzeitig vorkommenden Xylylamin durch Ueberführung in das schwefelsaure Salz trennen. Letzteres liefert durch Zersetzung mit Natronlauge die ölartige, klebrige, nach einigen Tagen erstarrende Base, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt wird. Sie bildet lange weisse, seideglänzende Nadeln, welche bei 192° schmelzen und bei weit höherer Temperatur sublimiren. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Mit Jodäthyl bildet das Paranilin zwei äthylirte Basen, $C_{12}H_{13}(C_2H_5)N_2$ und $C_{13}H_{12}(C_2H_5)_2N_2$, deren Salzlösungen fluoresciren. Benzoylchlorid bildet mit dem Paranilin die Verbindung $C_{12}H_{13}(C_6H_5CO)N_2$, welche in Alkohol leicht lösliche Nadeln darstellt.

Das Paranilin verbindet sich mit 1 und 2 Aeq. Säure zu Salzen. Die leicht darzustellenden Salze mit 1 Aeq. Säure sind gelb; die Lösungen zeigen starke Fluorescenz. Die Lösung der Base in Salzsäure liefert hexagonale Tafeln, $C_{12}H_{14}N_2 . 2\,HCl + H_2O$, welche durch Wasser in gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Nadeln des Salzes $C_{12}H_{14}N_2 . HCl + H_2O$ (bei 100°) umgewandelt werden. Dieses Salz wird bei 115° wasserfrei. Das diesem Salz entsprechende Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{14}N_2HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe, schwer lösliche Prismen. Das salpetersaure Salz, $C_{12}H_{14}N_2NO_3H$, krystallisirt in gelben, sternförmig gruppirten Nadeln. Aus der Lösung des Paranilins in verdünnter Schwefelsäure scheiden sich kleine, strahlig gruppirte, in Wasser leicht lösliche Nadeln, $C_{12}H_{14}N_2H_2SO_4$, ab, deren Lösung beim Digeriren mit Paranilin ein ähnlich krystallisirendes Salz, $(C_{12}H_{14}N_2)_2 . H_2SO_4$, liefert.

Anilinfarben.

Im Anschluss an die Ammoniakabkömmlinge des Diphenyls und seiner Homologen soll eine Classe von Basen beschrieben werden, welche fast sämmtlich, in Verbindung mit Säuren, sich durch stark färbende Eigenschaften auszeichnen und unter dem allgemeinen Namen „Anilinfarben“ in der Farbentechnik eine sehr wichtige Rolle spielen. Die am besten untersuchten Glieder dieser Körperclasse wurden bis vor kurzer Zeit fast allgemein als Derivate des Benzols und seiner Homologen angesehen; durch neuere Untersuchungen ist es jedoch ausser allen Zweifel gestellt, dass sie sich nicht von diesen Kohlenwasserstoffen, sondern von solchen, welche dem Diphenyl nahe stehen, ableiten, wodurch ihre Beschreibung im Anschluss an dieses letztere vollständig gerechtfertigt erscheint.

Es sollen hier, der Aufgabe dieses Lehrbuches entsprechend, nur diejenigen Körper, deren Constitution einigermaassen aufgeklärt ist, ausführlicher behandelt werden, während die nur technisch, als Farbstoffe, wichtigen Producte kurz im Anschluss an die übrigen beschrieben sind.

Geschichtliches. Die Eigenschaft des Anilins, sich unter dem Einfluss gewisser Substanzen zu färben, ist schon seit vielen Jahren bekannt. Die violettblaue Reaction, welche Chlorkalk mit Anilinsalzen zeigt, wurde bereits im Jahre 1835 von Runge[1]) aufgefunden. Einige Jahre später beobachtete Fritsche[2]), dass Anilin bei der Behandlung mit wässeriger Chromsäure einen blauschwarzen Niederschlag erzeugt, und 1853 lehrte Beissenhirtz[3]) die Entstehung eines schön blauen Farbstoffs bei der Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Anilin kennen. Dieses Product (siehe Mauveïn) wurde im Jahre 1856 von W. H. Perkin[4]) in grösseren Mengen dargestellt und

[1]) Pogg. Ann. 31, 65. [2]) Journ. pr. Chem. 28, 202. [3]) Ann. Chem. Pharm. 87, 376. [4]) Jahresber. d. Chem. 1859, 756.

zugleich wegen seiner schönen Farbe und seines intensiven Färbevermögens in die Technik eingeführt. Später wurden rothe Farbstoffe mit Hülfe anderer Oxydationsmittel, wie Zinnchlorid, Arsensäure und der verschiedenartigsten Metallsalze aus Anilin dargestellt, und seitdem sind die mannigfachsten Farben entweder durch Behandlung des Anilinroths mit verschiedenen Reagentien oder als Nebenproducte bei der Darstellung desselben gewonnen.

Bei der Darstellung des Anilinroths durch Einwirkung von oxydirenden Substanzen auf Anilin entstehen ausser Salzen des Violanilins, Mauvanilins und Chrysanilins wesentlich Salze einer im freien Zustand farblosen Base, des Rosanilins, welche in technischer und chemischer Beziehung von allen Anilinfarbstoffen am ausführlichsten untersucht ist.

Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . H_2O$.

Anilinroth, Roseïn, Fuchsin, Azaleïn etc.

Die Entstehung eines intensiv rothen Productes aus Anilin unter dem Einfluss von oxydirenden Mitteln wurde im Jahre 1843 von A. W. Hofmann [1]) aufgefunden, welcher zeigte, dass käufliches Anilin beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure einen rothen oder blauen Farbstoff liefert, und dass beim Vermischen von schwefelsaurem Anilin mit schwefelsaurem Eisenoxydul eine tiefrothe Flüssigkeit entsteht. Im Jahre 1856 beobachtete dann Natanson [2]), dass ein Gemenge von Anilin und Aethylenchlorid beim Erhitzen auf 200⁰ eine tiefrothe Farbe annimmt, aber erst 1858 gelang es Hofmann, diesen rothen Farbstoff etwas genauer zu studiren. Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Einwirkung von Vierfach-Chlorkohlenstoff auf käufliches Anilin erhielt derselbe nebst anderen Producten einen in Alkohol mit rother Farbe löslichen Körper, dessen basische Eigenschaften er feststellte. Dieser Farbstoff, welchen Hofmann Rosanilin nannte, wurde zuerst in grösseren Mengen dargestellt, als 1859 Verguin die Gewinnung desselben aus Anilin mittelst Zinnchlorid gelang; er wurde darauf von Hofmann genauer studirt und ist seitdem Gegenstand vielfacher Untersuchungen geworden, wie auch die mannigfachsten Oxydationsmittel zu seiner Darstellung angewandt worden sind.

Das Rosanilin entsteht, wie zuerst von Hofmann nachgewiesen wurde, nur aus solchem Anilin, welches die dem Anilin homologe Base, das Toluidin, enthält, während reines Anilin nicht im Stande ist, den Farbstoff zu liefern, sondern nur bläuliche oder violette Körper erzeugt.

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **47**, 72. [2]) Ann. Chim. Pharm. **48**, 297.

Die Bildung erfolgt in der Weise, dass 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Anilin sich unter Wasserstoffaustritt vereinigen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + 2\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_2\end{matrix}\right\} N + 3\,O = C_{20}H_{19}N_3 + H_2O.$$

Nach Versuchen von Rosenstiehl[1]), liefert jedoch nicht nur ein Gemenge von Anilin und Toluidin (Ortho- oder Paratoluidin oder beide) Rosanilin, sondern auch Orthotoluidin und ein Gemenge von Orthotoluidin und Paratoluidin sind im Stande, dasselbe zu erzeugen, während reines Paratoluidin diese Fähigkeit nicht besitzt. Seine Bildung aus dem Orthotoluidin erklärt sich dadurch, dass diese Base unter dem Einfluss der Oxydationsmittel theilweise in Anilin zerfällt, was bei dem Paratoluidin nicht der Fall ist.

Nach Rosenstiehl entstehen auf diese Weise drei isomere Rosaniline; eins, welches sich von 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Paratoluidin, ein zweites, welches sich von 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Orthotoluidin, und ein drittes, welches sich von 1 Mol. Anilin, 1 Mol. Orthotoluidin und 1 Mol. Paratoluidin ableitet; letzteres ist dasjenige, welches meistens in dem Rosanilin des Handels sich vorfindet. Diese drei Basen haben gleiche Eigenschaften, ergeben jedoch bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure verschiedene Producte.

Wahrscheinlich liefern sämmtliche Basen methylhaltiger Benzolkohlenwasserstoffe Rosanilin[2]); es ist wenigstens die Entstehung rother, dem Rosanilin sehr ähnlicher Farbstoffe unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln auf Gemenge von Xylidin oder Mesidin mit Anilin nachgewiesen worden.

Das Rosanilin wurde von Hofmann als ein Triamin aufgefasst, welches sich von drei Molecülen Ammoniak ableitet, in denen zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radical Phenylen, $(C_6H_4)''$, und je zwei andere durch die beiden zweiwerthigen Radicale Toluylen, $(C_7H_6)''$, ersetzt sind, und demselben die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4''\\C_7H_6''\\C_7H_6''\\H_3\end{matrix}\right\} N_3$ zugelegt.

In diesem Triamin, welches sich mit 1 und 3 Aequivalenten Säure verbindet, sind noch 3 Atome Wasserstoff durch ein- resp. mehrwerthige Radicale ersetzbar; durch Substitution von sämmtlichen drei Wasserstoffatomen entstehen Verbindungen, welche sich den tertiären Aminen analog verhalten, und daher mit den Halogenderivaten der Alkoholradicale Salze von Ammoniumbasen bilden können.

Diese Anschauung über die Constitution des Rosanilins, als Phenylenditoluylentriamin, welche von Kekulé[3]), Baumhauer[4]) und Liebermann[5]) weiter entwickelt wurde, ist in Folge neuerer Untersuchungen un-

[1]) Ann. chim. phys. (5) VIII, 176. Wagner's Jahresber. d. Chem. 1866, 538; 1857, 636. [2]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 9, 62. [3]) Lehrbuch 2, 672. [4]) Berl. chem. Ges. 4, 547. [5]) Berl. chem. Ges. 5, 146.

haltbar geworden. Schon vor längerer Zeit haben Caro und Wanklyn[1]) gezeigt, dass das Rosanilin unter dem Einfluss von salpetriger Säure in eine Diazoverbindung und letztere durch Zersetzung mit Wasser in eine stickstofffreie Säure, die Rosolsäure, übergeführt werden kann. Graebe und Caro[2]), nach deren Untersuchungen dieser Säure die Formel $C_{20}H_{21}O_3$ zukommt, wiesen darauf hin, dass die Entstehungsweise derselben mit der oben aufgestellten Formel des Rosanilins durchaus nicht in Einklang zu bringen ist. Sie drückten die Constitution desselben durch die Formel:

$$C_6H_3(NH_2)\begin{cases}CH_2C_6H_4NH \\ CH_2C_6H_4NH\end{cases}\!\!>$$

aus, und trugen dabei hauptsächlich dem Umstande Rechnung, dass die Rosolsäure, welche unter Austritt sämmtlichen Stickstoffs und Substitution desselben durch sauerstoffhaltige Radicale aus dem Rosanilin entsteht, nach ihrem ganzen chemischen Verhalten am besten der Formel:

$$C_6H_3(OH)\begin{cases}CH_2C_6H_4O \\ CH_2C_6H_4O\end{cases}\!\!>$$

entspricht.

Die Entstehung des Leukanilins, $C_{20}H_{23}N_3$, welches sich durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff aus dem Rosanilin bildet, erklärt sich dann leicht dadurch, dass die beiden in dem Rosanilin enthaltenen Imide in Amide übergeführt werden; sie ist vollkommen analog der Bildung der Leukorosolsäure aus Rosolsäure, wie die folgenden Formeln zeigen:

$$\underbrace{C_6H_3(NH_2)\begin{cases}CH_2C_6H_4 \\ CH_2C_6H_4\end{cases}\begin{matrix}NH \\ NH\end{matrix}\!\!>}_{\text{Rosanilin}} \qquad \underbrace{C_6H_3(OH)\begin{cases}CH_2C_6H_4O \\ CH_2C_6H_4O\end{cases}\!\!>}_{\text{Rosolsäure}}$$

$$\underbrace{C_6H_3(NH_2)\begin{cases}CH_2C_6H_4NH_2 \\ CH_2C_6H_4NH_2\end{cases}}_{\text{Leukanilin}} \qquad \underbrace{C_6H_3(OH)\begin{cases}CH_2C_6H_4OH \\ CH_2C_6H_4OH\end{cases}}_{\text{Leukorosolsäure.}}$$

In ähnlicher Weise erklärt sich die Entstehung eines zweiten Additionsproductes, welches durch Aufnahme von Cyanwasserstoffsäure aus dem Rosanilin entsteht, des Hydrocyanrosanilins.

In neuester Zeit sind auch diese Anschauungen hinfällig geworden, nachdem von E. und O. Fischer[3]) genügende Thatsachen aufgefunden wurden, welche es wahrscheinlich machen, dass das Rosanilin ein Triamin ist, welchem die Formel:

$$C_{20}H_{13}\begin{cases}NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2\end{cases} = \left.\begin{matrix}(C_{20}H_{13})''' \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_3$$

[1]) Journ. pr. Chem. 100, 49. [2]) Ann. Chem. Pharm. 179, 184. [3]) Berl. chem. Ges. 9, 891.

zukommt. Dasselbe steht hiernach in demselben Verhältniss zu dem Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, wie das Triamidobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\}N_3$, zu Benzol, C_6H_6, während das Leukanilin und Hydrocyanrosanilin die Formeln $C_{20}H_{15}\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}$ und $C_{20}H_{14}CN\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}$ besitzen und sich von den Stammsubstanzen $C_{20}H_{18}$ und $C_{20}H_{17}CN$, Additionsproducten des ungesättigten Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{16}$, ableiten.

Für diese Anschauungsweise sprechen folgende Thatsachen. Die Salze sämmtlicher drei Körper geben bei der Einwirkung von salpetriger Säure Salze von Diazoverbindungen (siehe diese), deren Darstellung bis jetzt nur aus Basen, welche Amid enthalten, gelungen ist. Aus dem Anilin entsteht auf diese Weise Diazobenzol, und wenn auch aus den Di- und Triaminen des Benzols und seiner Homologen bis jetzt keine dem Diazobenzol entsprechende Verbindungen dargestellt sind, so haben wir doch an dem Diamidodiphenyl ein Beispiel, dass nicht nur die Monamine, sondern auch Polyamine in Diazoverbindungen übergeführt werden können. Die folgenden Formeln mögen die Analogien zwischen Anilin, Diamidodiphenyl, Rosanilin, Leukanilin und Hydrocyanrosanilin erläutern:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NCl}_{\text{Diazobenzolchlorid}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Diamidodiphenyl}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\N\\N\end{matrix}\right\}N_2Cl_2}_{\text{Tetrazodiphenyldichlorid}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3}_{\text{Rosanilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\N\\N\\N\end{matrix}\right\}N_3Cl_3}_{\text{Diazorosanilinchlorid}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{15}\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3}_{\text{Leukanilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{15}\\N\\N\\N\end{matrix}\right\}N_3Cl_3}_{\text{Diazoleukanilinchlorid}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}CN\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3}_{\text{Hydrocyanrosanilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}CN\\N\\N\\N\end{matrix}\right\}N_3Cl_3}_{\text{Diazohydrocyanrosanilinchlorid.}}$$

Von diesen Diazoverbindungen kann diejenige des Leukanilins in den Stammkohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ übergeführt werden; sie verhält sich daher ganz analog dem Diazobenzol und Tetrazodiphenyl, welche ebenfalls ihre Stammkohlenwasserstoffe Benzol: C_6H_6 und Diphenyl $C_{12}H_{10}$ liefern können; die Versuche, aus dem Diazorosanilin und Diazohydrocyanrosanilin die entsprechenden Verbindungen $C_{20}H_{16}$ und $C_{20}H_{17}CN$ darzustellen, sind bis jetzt erfolglos geblieben, es ist jedoch bei den sonstigen Analogien dieser Körper mit dem Leukanilin, und bei der Ueberführung des einen in den anderen kaum daran zu zweifeln, dass ihnen eine ähnliche Constitution wie dem Leukanilin zukommt, und dass unter geeigneten Bedingungen auch ihre Stammsubstanzen zu erhalten sind.

Eigenschaften des Rosanilins. Wird die heisse Lösung eines Rosanilinsalzes, am besten des essigsauren, mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, so scheidet sich ein Theil der freien Base sogleich als röthlicher, krystallinischer Niederschlag aus, während ein anderer Theil aus der heiss filtrirten Lösung in weissen Nadeln und Blättchen erhalten wird. Das Rosanilin, welches der Formel $C_{20}H_{19}N_3 + H_2O$ entspricht, färbt sich an der Luft sehr rasch roth. Es ist wenig löslich in Wasser, besser in Alkohol, besonders in siedendem, unlöslich in Aether; Methylalkohol, Aceton, Phenol und besonders Anilin lösen beträchtliche Mengen desselben.

Darstellung und Bildungsweisen. Zur Darstellung des Rosanilins hat man die verschiedenartigsten Oxydationsmittel auf toluidinhaltiges Anilin einwirken lassen. Von denselben sind Zinnchlorid, Salpetersäure [1]), salpetersaures Quecksilberoxydul [2]), Eisenchlorid und besonders Arsensäure [3]) die wichtigsten. Es sind jedoch noch zahlreiche andere Oxydationsmittel [4]) vorgeschlagen worden, z. B. übermangansaures Kali, Bleisuperoxyd, Jodsäure, Jodkalium, die Chloride oder Bromide des Quecksilbers und Zinns, Antimonchlorid, die salpetersauren Salze von Eisen, Blei, Uran etc., die schwefelsauren Salze des Zinns, Quecksilberoxyds und Oxyduls, chlor-, jod-, bromsaures Quecksilber, Ferrocyankalium, Chlorkohlenstoff, Jodoform, Jodamyl und andere. Auch das Erhitzen eines Anilinsalzes mit Metalloxyden, z. B. Antimonsäure, Wismuthoxyd, Eisenoxyd, Zinnoxyd, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd ist angewandt worden.

Bemerkenswerth sind diejenigen Methoden, welche darauf beruhen, Nitrobenzol [5]) durch Einwirkung von Eisen und Salzsäure direct in Anilinroth überzuführen oder mit Hülfe dieser Reagentien aus einem Gemenge von

[1]) Depouilly und Lauth, Rep. chim. appl. 2, 307. Jahresber. d. Chem. 1860, 721. [2]) Gerb und Keller, Jahresber. d. Chem. 1860, 720. [3]) Medlock, Jahresber. d. Chem. 1860, 722. Nicholson, Jahresber. d. Chem. 1860, 721. Chem. News. 3, 78. [4]) Aufzählung der wichtigsten zur Darstellung von Anilinroth genommenen Patente, siehe Bolley, Handbuch der chem. Technologie Bd. V, Lief. II, S. 285. [5]) Laurent und Castelhaz, Jahresber. d. Chem. 1862, 693.

Anilin und Nitrotoluol [1]), resp. käuflichem Anilin und käuflichem Nitrobenzol Anilinroth darzustellen. Auch das directe Erhitzen von Nitrobenzol [2]) mit Anilin wird in der Technik benutzt.

Bei allen diesen Processen wird das Rosanilin in Form eines Salzes erhalten, gemengt mit unzersetztem Anilin, Anilinsalzen, den Salzen dreier ebenfalls bei der Oxydation entstehender Basen, des Chrysotoluidins, des Violanilins und des Mauvanilins nebst verschiedenen theerartigen Körpern. Meistens wird durch Kochen der Reactionsmasse mit reinem oder salzsäurehaltigem Wasser das Rosanilin in Lösung gebracht, durch Filtration die harzigen Materien fortgeschafft, und die Base aus der Lösung durch Fällung mit Alkali, meistens unter Zusatz von Kochsalzlösung, in welcher Rosanilin sehr schwer löslich ist, gefällt. Das durch Waschen mit Wasser gereinigte Roth wird nochmals in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und kann aus dieser Lösung direct krystallisirt erhalten, oder auch wiederum durch Kochsalz gefällt werden.

In der Technik wird zur Darstellung des Anilinroths fast ausschliesslich Arsensäure benutzt; es soll daher diese Methode, welche sich auch zur Darstellung des Rosanilins im Kleinen eignet, hier kurz beschrieben werden. Man erhitzt 10 Thle. Anilin mit 12 Thln. käuflicher Arsensäure, je nach der Menge der angewandten Substanz, 3 bis 10 Stunden auf 120 bis 140°, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur 180 bis 200° nicht übersteigt. Man erhält auf diese Weise eine homogene Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer bronceglänzenden Masse, einem Gemenge von arseniksaurem und arsenigsaurem Rosanilin nebst anderen Farbstoffen, gesteht. Beim Behandeln mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser resultirt eine Flüssigkeit, welche das Rosanilin in Verbindung mit arseniger Säure, Arseniksäure und Salzsäure, nebst den freien Säuren enthält. Durch Hinzufügung von Kochsalzlösung werden die Rosanilinsalze umgesetzt und die Base als salzsaures Salz ausgefällt, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Umwandlungen des Rosanilins.

Wird das Rosanilin mit reducirenden Substanzen behandelt, so nimmt es zwei Atome Wasserstoff auf und geht in Leukanilin über:

$$\underbrace{C_{20}H_{19}N_3}_{\text{Rosanilin}} + 2\,H = \underbrace{C_{20}H_{21}N_3}_{\text{Leukanilin.}}$$

Ebenso ist es im Stande 1 Mol. Cyanwasserstoffsäure zu binden und ein Additionsproduct, das Hydrocyanrosanilin, zu bilden:

[1]) Coupier, Bull. d. l. soc. industr. d. Moulhouse 1866, 259.

[2]) A. Brüning, Berl. chem. Ges. 6, 25, 1072. Wagner's Jahresber. 1876, 966. Schützenberger, ibid. 1868, 925. Dingler's pol. Journ. **191**, 479.

$$\underbrace{C_{20}H_{19}N_3}_{\text{Rosanilin}} + CNH = \underbrace{C_{20}H_{20}CNN_3}_{\text{Hydrocyanrosanilin.}}$$

Durch Chlor wird Rosanilin zuerst blau gefärbt, dann farblos. Wird das freie Rosanilin oder ein Salz desselben der Einwirkung von Chlorkalk, doppeltchromsaurem Kali, von salpetersauren Alkalien, Bariumsuperoxyd ausgesetzt, so entstehen braune, theils braunrothe Farbstoffe, welche in der Technik Verwendung finden.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht aus einem Rosanilinsalz ein Salz des Diazorosanilins, welches unter dem Einfluss von heissem Wasser in eine stickstofffreie Säure, die Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, übergeführt wird. Nach Vogel entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine stickstoffhaltige Substanz, das Zinalin, wahrscheinlich ein Nitroderivat der Rosolsäure. Wird Rosanilin mit Wasser auf 270° erhitzt, so bildet sich als Endproduct ein stickstofffreier Körper, welchem Liebermann [1]) die Formel $C_{20}H_{16}O_3 \cdot 3H_2O$ zulegt. Jodwasserstoffsäure führt das Rosanilin bei 100° in Leukanilin über; zwischen 180 und 200° entsteht Anilin und Toluidin. Die Wasserstoffatome des Rosanilins können theilweise durch einwerthige Kohlenwasserstoffradicale, wie Methyl, Aethyl, Phenyl, Tolyl etc. ersetzt werden, wodurch die später beschriebenen Farbstoffe entstehen. Auch Aldehyde, besonders Acetaldehyd, wirken unter Bildung von Substanzen ein, welche als Farbstoffe Verwendung finden. Ameisensäure bildet bei 160° mit Rosanilin einen röthlichen Farbstoff. Durch Einwirkung von Acetamid bei 180° entsteht Acetylrosanilin.

Salze des Rosanilins [2]).

Das Rosanilin ist eine ziemlich starke Base, welche in der Hitze Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Es verbindet sich mit 1 und 3 Aeq. Säure zu Salzen, welche meist krystallisirbar sind. Die ersteren sind sehr beständig, zeigen im reflectirten Licht das metallische Grün der Cantharidenflügel, während sie im durchfallenden Licht in dünnen Schichten roth, in dicken undurchsichtig sind. Ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen sind prachtvoll carmoisinroth.

Die Salze mit 3 Aeq. Säure sind löslicher in Wasser und Alkohol und verlieren bei Einwirkung von viel Wasser oder beim Erhitzen einen Theil ihrer Säure. Die festen Salze sowohl als auch ihre Lösungen sind braungelb. Einfach chlorwasserstoffsaures Rosanilin (Fuchsin), $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$, krystallisirt aus seiner heiss gesättigten Lösung in gut ausgebildeten rhombischen, oft sternförmig zusammenhängenden Tafeln. Es

[1]) Berl. chem. Ges. 5, 144, 6, 951. [2]) Lond. R. Soc. Proc. 12, 2. Jahresber. d. Chem. 1862, 348.

ist schwerlöslich in Wasser, leichter löslich in Salzsäure und Alkohol, unlöslich in Aether. Das Salz ist sehr kygroskopisch und wird erst bei 130° wasserfrei. Wird dieses Salz in der Wärme in sehr concentrirter Salzsäure gelöst, so krystallisiren beim Erkalten schöne braune Nadeln des dreifach salzsauren Rosanilins, $C_{20}H_{19}N_3 . 3HCl$, aus, welche, da sie durch Wasser Zersetzung erleiden, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und dann über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum getrocknet werden müssen. Das Salz verliert bei 100° einen Theil der Säure, indem es indigblau wird, und geht endlich in das einfach saure Salz über. Jedes der beiden salzsauren Salze bildet mit Platinchlorid eine Doppelverbindung. Das bromwasserstoffsaure Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . HBr$, gleicht dem salzsauren Salz, ist jedoch schwerer löslich als dieses. Das jodwasserstoffsaure Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . JH$, bildet grüne, sehr lösliche Nadeln. Das salpetersaure Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . NO_3$, bildet kleine grüne Krystalle. Das neutrale schwefelsaure Rosanilin, $(C_{20}H_{19}N_3)_2 . H_2SO_4$ (bei 130°), scheidet sich aus der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure in grünen metallglänzenden Krystallen ab. Das essigsaure Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . CH_3CO_2H$, ist das in Wasser und Alkohol am meisten lösliche Salz des Rosanilins; es scheidet sich bei der Darstellung im Grossen oft in Krystallen von beträchtlicher Grösse ab. Dieselben sind, frisch dargestellt, prachtvoll grün metallisch glänzend, nehmen jedoch beim Aufbewahren eine rothbraune Farbe an. Das oxalsaure Rosanilin, $(C_{20}H_{19}N_3)_2 . C_2O_4H_2 + H_2O$ (bei 100°), gleicht dem schwefelsauren; es verliert das Wasser erst bei seiner Zersetzungstemperatur. Das chromsaure Rosanilin scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von doppeltchromsaurem Kali und essigsaurem Rosanilin als ziegelrother Niederschlag aus, welcher in siedendem Wasser grün und krystallinisch wird. Das pikrinsaure Salz, $C_{20}H_{19}N_3 . C_6H_3(NO_2)_3OH$, krystallisirt in prachtvollen, röthlichen Nadeln, welche in Wasser sehr schwer löslich sind. Mit Gerbsäure [1]) bildet das Rosanilin verschiedene Salze. Durch Fällung der kalten verdünnten Lösung eines Rosanilinsalzes mit Gerbsäure fällt ein schön carminrothes Salz, welches in überschüssiger Gerbsäure ebenfalls mit rother Farbe löslich ist.

Rosanilinderivate mit Alkoholradicalen der Fettsäurereihe.

Durch Austausch der Ammoniakwasserstoffatome im Rosanilin gegen Alkoholradicale der Fettsäurereihe, besonders gegen die Radicale C_nH_{2n+1}, entstehen zahlreiche neue Farbstoffe, von welchen die methylirten Rosani-

[1]) Kopp, Jahresber. d. Chem. 1862, 649.

line wegen ihrer grossen technischen Wichtigkeit am ausführlichsten und besten untersucht sind.

Das Monomethylrosanilin, $C_{20}H_{18}(CH_3)N_3$, und das Dimethylrosanilin, $C_{20}H_{17}(CH_3)_2N_3$, sind bis jetzt nicht isolirt, jedoch als Gemenge für sich und mit dem Trimethylrosanilin, $C_{20}H_{16}(CH_3)_2N_3$, bekannt, indem sie einen Bestandtheil der rothen Schattirungen des „Hofmannviolett bilden. Das Trimethylrosanilin ist in reinem Zustande dargestellt; ebenso eine Reihe von Verbindungen, welche dasselbe durch Einwirkung von 1, 2 und 3 Mol. Jodmethyl liefert. Diese Producte, welche die empirischen Formeln:

$$C_{20}H_{16}(CH_3)_4N_3J,\quad C_{20}H_{16}(CH_3)_5N_3J_2 \text{ und } C_{20}H_{16}(CH_3)_6N_3J_3$$

besitzen, wurden von Hofmann und Girard, denen wir ihre Untersuchung verdanken, entsprechend der Auffassung des Rosanilins, als Phenylenditoluylentriamin, welches nur drei substituirbare Ammoniakwasserstoffatome enthält, als Salze von Ammoniumbasen des Trimethylrosanilins angesehen und ihre Constitution durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}N_3 . JH \quad \text{Jodhydrat des Trimethylrosanilins.}$$

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}N_3 . JCH_3 \quad \text{Jodmethylat des Trimethylrosanilins.}$$

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}N_3 . \begin{matrix}JCH_3\\JCH_3\end{matrix} \quad \text{Dijodmethylat des Trimethylrosanilins.}$$

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}N_3 . \begin{matrix}JCH_3\\JCH_3\\JCH_3\end{matrix} \quad \text{Trijodmethylat des Trimethylrosanilins.}$$

Betrachtet man das Rosanilin nach den Versuchen E. und O. Fischer's als ein vom Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ abgeleitetes Triamin, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$, so kann jenes Jodmethylat des Trimethylrosanilins als jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilin, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\(CH_3)_2\\(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3 . JH$, angesehen werden, eine Anschauung, welche mit seinen Eigenschaften vollständig in Uebereinstimmung zu bringen ist, während für die beiden anderen Substanzen verschiedene Formeln möglich sind, je nachdem man sie als Ammoniumsalze des Tetramethylrosanilins, oder als Ammoniakderivate des Rosanilins auffasst. Für den ersten Fall lassen sich dieselben als Mono- und Dijodmethylverbindung des Tetramethylrosanilins ansehen, wenn man von der Annahme ausgeht, dass in complicirten Aminen schon dann Ammoniumbildung eintritt, sobald sämmtliche Wasserstoffatome einer einzelnen Amidogruppe

durch Alkoholradicale ersetzt sind; für den zweiten Fall sind sie als zweifach- und dreifach-jodwasserstoffsaure Salze des Penta- und Hexamethylrosanilins zu betrachten, wie folgende vergleichende Zusammenstellung zeigt:

$$\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3 \,.\, JH$$

Jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilin

$$\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3 \,.\, \begin{array}{l} JH \\ JCH_3 \end{array}$$

Jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilinmethyljodid

$$\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ CH_3 \\ H \end{array}\right\} N_3 \,.\, \begin{array}{l} JH \\ JH \end{array}$$

Zweifach-jodwasserstoffsaures Pentamethylrosanilin

$$\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3 \,.\, \begin{array}{l} JH \\ JCH_3 \\ JCH_3 \end{array}$$

Jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilin-dimethyljodid

$$\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \end{array}\right\} N_3 \,.\, \begin{array}{l} JH \\ JH \\ JH \end{array}$$

Dreifach-jodwasserstoffsaures Hexamethylrosanilin.

Für die Auffassung dieser Verbindungen als Ammoniumsalze des Tetramethylrosanilins spricht der Umstand, dass sich dieselben sehr leicht unter Abspaltung von 1 resp. 2 Mol. Jodmethyl zersetzen; für die zweite Anschauung kann geltend gemacht werden, dass sich sämmtliche Verbindungen bereits unter dem Einfluss von Alkalien zersetzen, während Ammoniumbasen nur durch Silberoxyd aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt werden.

Diese freien Basen sind, mit Ausnahme des Tetramethylrosanilins bis jetzt nicht analysirt; die Tetramethylverbindung ist von Hofmann als das Methylhydrat des Trimethylrosanilins, $\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{16} \\ (CH_3)_3 \end{array}\right\} N_3CH_3OH$, beschrieben worden; bei Zugrundelegung der Fischer'schen Rosanilinformel kann es als Tetramethylrosanilin mit 1 Mol. Krystallwasser angesehen werden, wie folgende Formeln zeigen:

$$\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{16} \\ (CH_3)_3 \end{array}\right\} N_3CH_3J \qquad \left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_4 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3JH$$

$$\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{16} \\ (CH_3)_3 \end{array}\right\} N_3CH_3OH \qquad \left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_4 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3 \,.\, H_2O.$$

Die methylirten Rosaniline entstehen theils durch Einwirkung von Halogenverbindungen des Methyls, am besten Jodmethyls, auf Rosanilin, theils durch Einwirkung von oxydirenden Mitteln auf Di- und Mono-methylanilin oder Gemenge dieser beiden.

Das Methyl kann durch Aethyl, Propyl, Isopropyl, Allyl und Benzyl ersetzt werden, indem ganz analoge Producte, welche ebenfalls Farbstoffe sind, entstehen, von welchen jedoch nur die Aethylverbindungen technisch verwerthet werden.

Auch zweiwerthige Alkoholradicale können in das Rosanilin eingeführt werden, wenigstens entstehen bei der Einwirkung von Aethylenbromid oder -jodid violette Farbstoffe.

Die methylirten und äthylirten Rosaniline finden als roth- und blauviolette oder als grüne Farbstoffe in der Technik eine ausgedehnte Anwendung.

Trimethylrosanilin, $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$ [1].

Die Base entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin bei 100°, oder durch Erhitzen von Rosanilin oder eines Rosanilinsalzes bei Gegenwart von Aetzkali. Sie kann ausserdem durch Einwirkung von oxydirenden Mitteln, z. B. Chlorkupfer auf ein Gemenge von Mono- und Di-methylanilin [2]) nach folgender Gleichung erhalten werden:

$$C_6H_5(CH_3)HN + 2[C_6H_5(CH_3)_2N] + 3O = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 3H_2O$$

und bildet sich ferner beim Stehen einer alkoholischen Lösung von Rosanilin mit Tetramethylrosanilin, und zwar neben Mono- und Dimethylrosanilin. Zu ihrer Darstellung erhitzt man 1 Th. Rosanilin mit 8 Thln. Alkohol, 2 Thln. Jodmethyl und 1 Thl. Aetzkali. Die freie Base ist wenig untersucht. Das jodwasserstoffsaure Salz, $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . JH$, krystallisirt gut; es ist unlöslich in Wasser, jedoch leicht löslich in Alkohol. Das essigsaure und chlorwasserstoffsaure Salz sind dagegen leicht löslich in Wasser. Die Salze des Trimethylrosanilins geben schön blauviolette Lösungen und werden in der Färberei unter der Bezeichnung Violet Hofmann verwandt, besonders das essigsaure und chlorwasserstoffsaure Salz.

[1]) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1863, 417. Lond. R. Soc. Proc. 13, 9. [2]) Girard u. Wilm, Bull. d. l. soc. Chim. 1876, 25, 248. Jahresber. d. Chem. und Wagner's Jahresber. 1876, 966.

Tetramethylrosanilin (Methylhydrat des Trimethylrosanilins),

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\(CH_3)_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_3 . H_2O \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}N_3 . CH_3OH.$$

Die Base scheidet sich als blauer, schwach krystallinischer Niederschlag aus, wenn die verdünnte Lösung ihres salzsauren Salzes in eine Natronlösung gegossen wird. Sie bildet nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen ein rothbraunes Pulver, welches in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol dagegen mit violetter Farbe löslich ist. Die Base entsteht durch Oxydation von Dimethylanilin nach folgender Gleichung:

$$3\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N + 3O = C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . H_2O + 2H_2O.$$

Als Oxydationsmittel verwendet man nach Hofmann[1]), welcher genaue Vorschriften zur Darstellung der Base giebt, chlorsaures Kali und schwefelsaures Kupferoxyd, welche unter Zusatz von Sand mit dem Dimethylanilin zerrieben werden, oder man benutzt eine Lösung von Kochsalz und salpetersaurem Kupferoxyd, unter späterem Zusatz von Eisessig. Bei Anwendung dieser Oxydationsmittel entsteht das salzsaure Salz der Base. Das jodwasserstoffsaure Salz[2]) bildet sich durch Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylrosanilin und wird meist als Nebenproduct bei der Darstellung von Jodgrün im Grossen gewonnen:

$$CH_3J + C_{20}H_{16}(CH_3)_3 . N_3 = C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . JH.$$

Dasselbe Salz entsteht ausserdem neben Jodmethyl noch beim Erhitzen von Jodgrün auf 120°, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\underbrace{C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . CH_3J . JH . H_2O}_{\text{Jodgrün}} = C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . JH + CH_3J + H_2O.$$

Die Salze des Tetramethylrosanilins sind wohl charakterisirte Producte. Das jodwasserstoffsaure Salz, $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . JH$, entsteht ausser auf den bereits angegebenen Wegen durch Auflösen der freien Base in wenig Alkohol und Versetzen dieser Lösung mit Jodwasserstoffsäure und Wasser. Es scheidet sich dabei in ausserordentlich kleinen, unter dem Mikroskop immerhin noch deutlich erkennbaren Nadeln ab, welche schwierig in Wasser, jedoch besser in Alkohol mit violetter Farbe löslich sind, und bei mehrfachem Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel unter Bildung einer schwerer löslichen Substanz partiell zersetzt werden. Pikrinsaures Tetramethylrosanilin,

$$C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 352. [2]) A. W. Hofmann und Ch. Girard, Berl. chem. Ges. 2, 440.

Zur Darstellung dieses Salzes wird ein Ueberschuss der Base mit Alkohol zum Sieden erhitzt, die abfiltrirte Lösung mit einem Drittel ihres Volumens kochenden Wassers vermischt und mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt.

Die Pikrinsäureverbindung scheidet sich beim Erkalten der Lösung in schönen broncefarbenen Nadeln ab. Das Salz ist leicht löslich in siedendem Alkohol, etwas weniger in kaltem; in heissem Wasser ist es löslich, in kaltem fast unlöslich.

Jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilinmethyljodid[1]). (Dijodmethylat des Trimethylrosanilins. Jodgrün),

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} JCH_3 \\ JH \end{matrix} \cdot H_2O \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} JCH_3 \\ JCH_3 \end{matrix} \cdot H_2O.$$

Diese Verbindung wird im Grossen durch directe Einwirkung von Jodmethyl auf ein Rosanilinsalz dargestellt, wobei sehr verschiedene Methoden zur Anwendung kommen. Sie entsteht ebenfalls durch Erhitzen von Tetramethylrosanilin mit Jodmethyl und Methylalkohol. Zur Darstellung im Kleinen empfiehlt sich nach Versuchen von Hofmann und Girard folgendes Verfahren. Man erhitzt 1 Thl. essigsaures Rosanilin, 2 Thle. Jodmethyl (oder die äquivalente Menge Brommethyl) und 2 Thle. Methylalkohol in emaillirten Autoclaven 8 bis 10 Stunden auf 100°. Beim Oeffnen der Gefässe entweicht Methyläther und in der methylalkoholischen Lösung befinden sich neben Essigsäure, Methyläther und den grünen Farbstoffen noch violette Farbstoffe (das oben beschriebene Tetramethylrosanilin und die unten beschriebene violette Base) und ein farbloser Körper das Octomethylleukanilin. Nach dem Abdestilliren der flüchtigen Bestandtheile wird der zurückbleibende Brei in eine grosse Menge siedenden Wassers gegossen, welches das Grün vollständig löst, während die violetten Farbstoffe bis auf einen ganz geringen Theil ungelöst bleiben. Zur Abscheidung des zugleich gelösten Violetts wird die filtrirte Lösung mit Chlornatrium versetzt, und die in der Flüssigkeit enthaltene freie Säure vorsichtig mit kohlensaurem Natron neutralisirt, wodurch die letzten Spuren der fremden Farbstoffe ausgefällt werden. Aus dem Filtrat wird dann das Jodgrün durch eine kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Wasser ausgefällt. Die violetten Farbstoffe können durch Natronlauge zersetzt und die Basen bei neuen Darstellungen des Grüns verbraucht werden.

Um reines krystallisirtes Jodgrün zu erhalten, wird die eben beschriebene Methode nur in der Weise geändert, dass man zur Lösung

[1]) A. W. Hofmann u. Girard, Berl. chem. Ges 2, 440. A. W. Hofmann, ibid. 6, 352.

etwas weniger Wasser anwendet und nach dem Zusatz von Kochsalz etwas mehr kohlensaures Natron hinzufügt. Nach Abscheidung des Violetts setzt sich das Grün in Krystallen ab, welche durch Lösen in Alkohol, Fällen mit Aether und mehrfaches Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Auch durch Jodkalium lässt sich das Jodgrün aus seiner Lösung fällen.

Das auf eben beschriebene Weise erhaltene Salz, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein Molecül Wasser besitzt, bildet schöne prismatische Krystalle, welche den eigenthümlichen grünen Metallglanz der Flügeldecken der Canthariden zeigen.

Beim Erhitzen zerfällt das Salz sehr leicht in Jodmethyl und jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilin, wobei seine grüne Farbe in eine violette übergeht:

$$C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \begin{cases} JCH_3 \\ JH \end{cases} . H_2O = C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . JH + CH_3J + H_2O.$$

Beim Erhitzen mit Jodmethyl geht die grüne Farbe ebenfalls in Violett über, indem jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilindimethyljodid entsteht.

Von den Salzen ist nur das pikrinsaure Salz,

$$C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \begin{cases} C_6H_2(NO_2)_3OCH_3 \\ C_6H_2(NO_2)_3OH \end{cases},$$

genauer untersucht. Dasselbe wird durch Fällung der wässerigen Lösung der Jodverbindung mit Pikrinsäure dargestellt und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne Prismen, welche im durchfallenden Licht gelbgrün sind, im reflectirten Licht röthlichen Kupferglanz besitzen. Das Salz ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. Es wird bei 100^0 noch nicht zersetzt. Ein Theil des im Handel vorkommenden Grüns besteht aus diesem Salz. Wird die wässerige Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes mit Chlorsilber behandelt, so entsteht das nicht krystallisirende chlorwasserstoffsaure Salz, welches mit Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz liefert. Das essigsaure und salpetersaure Salz krystallisiren ebenfalls gut. Ein ausserordentlich schön krystallisirendes Salz ist die Doppelverbindung des jodwasserstoffsauren Salzes mit Jodzink. Die entsprechende Chlorverbindung [1],

$$C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . ClH . ClCH_3 . ZnCl_2 + H_2O,$$

findet sich in einem grünen Farbstoff des Handels.

Die diesen Salzen entsprechende freie Base lässt sich durch Zersetzen des jodwasserstoffsauren oder pikrinsauren Salzes mit Natronlauge darstellen. Sie wird als harzige Masse abgeschieden, welche sich zu einem rothbraunen Pulver zerreiben lässt. Durch Behandlung dieses Pulvers mit Essigsäure und Salpetersäure entstehen die eben angeführten Salze.

[1] Appenzeller, Berl. chem. Ges. 6, 965.

Jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilindimethyjodid [1]).
(Trijodmethylat des Trimethylrosanilins),

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} (CH_3J)_2 \\ JH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} JCH_3 \\ JCH_3 \\ JCH_3 \end{matrix} .$$

Dasselbe bildet braungrüne, metallisch schillernde Nadeln, welche unlöslich in Wasser und Aether sind, jedoch von siedendem Alkohol in erheblicher Menge mit violetter Farbe gelöst werden. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Jodgrün oder auf Rosanilin selbst; sie bildet sich daher als Nebenproduct bei der Darstellung des Jodgrüns und lässt sich sowohl von diesem, als auch von dem jodwasserstoffsauren Tetramethylrosanilin durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol trennen. Die Verbindung wird ausserdem durch Erhitzen von Jodgrün mit Methylalkohol auf 100° erhalten und bildet sich dabei neben dem jodwasserstoffsauren Salz des Tetramethylrosanilins, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2(C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \, . \, JH \, . \, JCH_3) = C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \, . \, JH$$
$$+ \; C_{20}H_{14}(CH_3)_4N_3(JCH_3)_2 \, . \, JH.$$

Wird eine alkoholische Lösung des Salzes mit einer Lösung von Pikrinsäure vermischt, so entsteht das pikrinsaure Salz des Tetramethylrosanilins. Beim Digeriren mit alkoholischem Schwefelammonium wird ebenfalls jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilin gebildet. Durch kaustisches Kali wird die alkoholische Lösung entfärbt. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine weisse Fällung, welche wahrscheinlich die dem jodwasserstoffsauren Salz entsprechende freie Base ist.

Triäthylrosanilin [2]), $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$.

Die Base wird analog der Methylverbindung dargestellt. Man erhitzt am besten 1 Thl. Rosanilin, 10 Thle. Alkohol, 1 Thl. Jodäthyl und 1 Thl. Aetzkali.

Die Salze gleichen ebenfalls denen der Methylverbindung, von diesen finden besonders das salzsaure und essigsaure Salz als blauviolette Farbstoffe Anwendung. Das zweifach jodwasserstoffsaure Triäthylrosanilin, $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3 \, . \, 2JH$, welches am besten untersucht ist, bildet schöne grün glänzende Krystalle, welche sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Es unterscheidet sich von der entsprechenden Methylverbindung durch seine geringere Löslichkeit und den mehr röthlichen Ton

[1]) A. W. Hofmann u. Girard, Berl. chem. Ges. 2, 440. A. W. Hofmann, ibid. 6, 364. [2]) A. W. Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. 13, 9. Jahresber. d. Chem. 1863, 417.

seiner Lösung. Das Triäthylrosanilin ist ebenfalls im Stande, sich noch mit ein oder zwei Molecülen Jodäthyl zu verbinden, in letzterem Falle unter Entstehung eines grünen Farbstoffes.

Jodwasserstoffsaures Tribenzylmethylrosanilin [1]),

$$C_{20}H_{15}(C_6H_5CH_2)_3CH_3N_3 \,.\, JH.$$

Dasselbe entsteht durch Einwirkung einer Mischung von Benzylchlorid und Jodmethyl auf Rosanilin in methylalkoholischer Lösung. Nach kurzer Digestion im Wasserbade setzen sich metallisch glänzende nadelförmige Krystalle der Verbindung ab, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Das Salz löst sich schwer in kaltem Alkohol, etwas besser in heissem, und zwar mit schön rothvioletter Farbe. In Wasser ist das Salz fast unlöslich.

Rosanilinderivate mit aromatischen Radicalen.

Es sind Rosanilinderivate dargestellt, welche ein, zwei und drei einwerthige aromatische Radicale enthalten. Diese Producte, welche als violette und blaue Farbstoffe Verwendung finden, wurden bereits im Jahre 1861 von Girard und de Laire unter der Bezeichnung violet impérial und bleu de Lyon violet in die Technik eingeführt und von Hofmann 1863 als phenylirte Rosaniline erkannt. Die Basen entstehen neben Ammoniak durch Einwirkung von Anilin auf Rosanilin und bilden sich nach folgenden Gleichungen:

$$C_{20}H_{19}N_3 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \underbrace{C_{20}H_{18}(C_6H_5)N_3}_{\text{Monophenylrosanilin.}} + NH_3$$

$$C_{20}H_{18}(C_6H_5)N_3 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \underbrace{C_{20}H_{17}(C_6H_5)_2N_3}_{\text{Diphenylrosanilin.}} + NH_3$$

$$C_{20}H_{17}(C_6H_5)_2N_3 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \underbrace{C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3}_{\text{Triphenylrosanilin.}} + NH_3$$

Die Entstehung der Mono-, Di- oder Triphenylverbindung hängt von der Menge des angewandten Anilins und der Dauer der Einwirkung ab. Die rothe Farbe des Rosanilins geht durch Eintritt von Phenyl und auch von Tolyl in Violett und endlich in reines Blau über.

Unter dem Einflusse von oxydirenden Mitteln entstehen aus dem Di-

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 263.

phenylamin [1]) und Ditolylamin blaue Farbstoffe, welche wahrscheinlich mit den oben erwähnten identisch sind, so dass die phenylirten Rosaniline analog den methylirten sowohl aus dem Rosanilin selbst, als auch aus substituirten Anilinen darstellbar sind. Durch Erhitzen von Methyl-, Aethyl- und Amyldiphenylamin mit Oxalsäure [2]), werden ebenfalls blaue und violette Farbstoffe erhalten.

Monophenylrosanilin, $C_{20}H_{18}(C_6H_5)N_3 + H_2O$.

Die Base [3]) bildet ein braunes Pulver, welches löslich in Alkohol, Methylalkohol und Anilin, wenig löslich in Aether und kochendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser ist. Sie entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Rosanilin neben Di- und Triphenylrosanilin, von denen sie schwer zu trennen ist. Die Salze bilden meist bronceglänzende Krystalle, welche in Alkohol, Methylalkohol und Essigsäure mit rothvioletter Farbe löslich sind, und als Farbstoffe (violet impérial rouge) in mehr oder weniger reinem Zustande in der Technik Anwendung finden. Das essigsaure Salz ist das am meisten lösliche. Wird Monophenylrosanilin bei Gegenwart von Aetzkali mit Jodäthyl oder Jodmethyl behandelt, so werden noch ein resp. zwei Wasserstoffatome durch Aethyl resp. Methyl ersetzt, indem blauviolette Farbstoffe entstehen.

Diphenylrosanilin, $C_{20}H_{17}(C_6H_5)_2N_3 + H_2O$.

Das Diphenylrosanilin [4]) ist ein ziegelrothes Pulver, löslich in Alkohol und Holzgeist, unlöslich in Benzol und siedendem Wasser. Es entsteht durch Einwirkung von Anilin auf die Monoverbindung oder auf Rosanilin selbst. Die Salze, welche als blauviolette Farbstoffe benutzt werden (violet imperial bleu), sind unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, dagegen löslich in Alkohol und mässig concentrirter Salzsäure.

Triphenylrosanilin, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + H_2O$.

Das Triphenylrosanilin [5]) wird durch Eingiessen einer Lösung von salzsaurem Triphenylrosanilin in ammoniakhaltigem Alkohol in Wasser als weissliche, etwas graue Masse obiger Zusammensetzung ausgefällt. Es verändert sich sehr leicht und färbt sich beim Auswaschen und Trocknen, selbst im Vacuum, blau, beim Erhitzen braun. Es schmilzt gegen 110°. Die Base ist unlöslich in Wasser, selbst siedendem, löst

[1]) Girard und de Laire, Compt. rend. **74**, 1556. [2]) Girard, Wagner's Jahresber. 1874, 1867. [3]) A. W. Hofmann, de Laire u. Girard, Expos. univ. de Paris 1867. [4]) ibid. [5]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **132**, 160. Jahresber. d. Chem. 1864, 431.

sich jedoch in Alkohol, Aether, Aceton, Holzgeist und Essigsäure; sie scheidet sich in amorphem Zustande aus diesen Lösungen wieder aus.

Zur Darstellung eines Triphenylrosanilinsalzes wird ein Rosanilinsalz, am besten essigsaures oder benzoësaures Salz, mit 3 Mol. Anilin auf 170 bis 182° erhitzt, und das erhaltene Product durch Behandlung mit siedendem, etwas angesäuertem Wasser und schliesslich mit reinem Wasser gereinigt.

Wird das Triphenylrosanilin der Destillation unterworfen, so zerfällt es in Diphenylamin und Anilin. Durch reducirende Mittel geht es in Triphenylleukanilin über. Wird Triphenylrosanilin oder ein Salz desselben mit concentrirter Schwefelsäure [1]) erhitzt, so bilden sich je nach der angewandten Menge Schwefelsäure und der dabei eingehaltenen Temperatur die Mono-, Di- oder Trisulfosäure des Triphenylrosanilins, während beim Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure die Tetrasulfosäure erhalten wird. Diese Säuren oder die Salze derselben lösen sich mit schön blauer Farbe in Wasser und werden unter der Bezeichnung bleu soluble, Nicholsonblau, Alkaliblau als blaue Farbstoffe verwerthet. Das letztere ist im Wesentlichen das Natronsalz der Monosulfosäure, $C_{20}H_{15}(C_6H_5)_3N_3 . SO_3H$.

Das Triphenylrosanilin verbindet sich mit 1 Aeq. Säure zu Salzen. Dieselben entstehen durch Auflösen der Base in den entsprechenden Säuren.

Das salzsaure Triphenylrosanilin, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 . HCl$, das im Handel vorkommende Anilinblau, ist ein undeutlich krystallinisches Pulver von bläulich brauner Farbe, welche bei 100° rein braun wird. Es ist vollkommen unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, in Aether und Benzol; es löst sich, wenn auch schwierig, mit prachtvoll blauer Farbe in Alkohol und scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in krystallinischen Körnern ab; beim Verdampfen bleibt es als kupferfarbene oder goldfarbene Haut. Schwefelsaures Triphenylrosanilin, $[C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3]_2 . SO_4H_2$, gleicht in seinem Aussehen dem chlorwasserstoffsauren Salz, ist jedoch weniger löslich in Alkohol. Das essigsaure Salz, welches ein wenig leichter löslich als das salzsaure Salz ist, krystallisirt ebenfalls schwer. Man kennt ausserdem das salpetersaure, jod- und bromwasserstoffsaure Salz.

Tritolylrosanilin, Triparatolylrosanilin, $C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3$.

Das essigsaure Salz dieser Verbindung wird durch Erhitzen von essigsaurem Rosanilin mit dem doppelten Gewicht Toluidin dargestellt. Das braune, metallglänzende Product löst sich mit tief indigblauer Farbe in Alkohol und liefert beim Behandeln mit ammoniakalischem Alkohol und schliesslich mit Wasser die freie Base, aus welcher sich die Salze

[1]) Bulk, Berl. chem. Ges. 5, 417.

durch Behandlung mit den betreffenden Säuren darstellen lassen. Die Salze gleichen denen des Triphenylrosanilins. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3 . HCl$, setzt sich aus siedendem Alkohol in kleinen blauen, undeutlichen Krystallen ab, welche unlöslich in Wasser sind.

Additionsproducte des Rosanilins.

Hydrocyanrosanilin [1]), $C_{20}H_{20}CNN_3$.

Das Hydrocyananilin, ein blendend weisses Krystallpulver, wird aus heisser alkoholischer Lösung in kleinen durchsichtigen, diamantglänzenden, monoklinen Krystallen erhalten. Auf Zusatz von Alkalien zu der selbst verdünnten Lösung eines seiner Salze wird es als fächerartiger, dem Chlorsilber auffallend ähnlicher Niederschlag abgeschieden. Es färbt sich am Sonnenlicht oberflächlich rosenroth. Schmelzendes Kalium scheint die Verbindung unter Rückbildung von Rosanilin zu zersetzen.

Zur Darstellung von Hydrocyanrosanilin erwärmt man mit Alkohol übergossenes essigsaures Rosanilin mit einem Fünftel seines Gewichts Cyankalium, wobei ein gelbweisses Pulver entsteht und die Flüssigkeit gelb bis braunroth wird, wenn das angewandte Rosanilinsalz nicht vollkommen rein ist. Das ausgeschiedene Pulver wird mit Alkohol gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak, dem etwas Cyankalium oder Blausäure zugesetzt ist, gefällt.

Die Salze des Hydrocyanrosanilins sind leicht löslich in Wasser. Das salzsaure Salz setzt sich aus sehr concentrirter Lösung in grossen, wie es scheint monoklinen Prismen ab, welche an der Luft unveränderlich sind. Das salzsaure Platindoppelsalz scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung als schwerer, harziger Körper aus. Pikrinsaures Kali erzeugt selbst in verdünnten Lösungen einen gelben, bei gelinder Wärme harzartig zusammenbackenden Niederschlag.

Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$.

Das Leukanilin [2]) wird aus seiner salzsauren Lösung auf Zusatz von Ammoniak in Gestalt eines weissen, an der Luft sich schwach röthlich färbenden Pulvers gefällt. Es ist unlöslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Wasser, woraus es beim Erkalten in kleinen Krystallen abgeschieden wird. Aether löst ebenfalls wenig von der Base, während sie von Alkohol leicht aufgenommen wird. Beim Erwärmen wird das

[1]) H. Müller, Zeitschr. d. Chem., 1866, 2. [2]) A. W. Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. 12, 2. Jahresber. d. Chem. 1862, 347.

Leukanilin roth und schmilzt bei 100⁰ zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer helleren Masse erstarrt.

Das Leukanilin entsteht durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf Rosanilin, welches dabei zwei Atome Wasserstoff aufnimmt. Man erhält es durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Rosanilin oder durch Digestion eines Rosanilinsalzes mit Schwefelammonium. Die dabei entstehende gelbe, harzige Masse wird gepulvert, mit Wasser gewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst. Die Lösung giebt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure einen voluminösen braunen oder gelben Niederschlag, welcher durch wiederholtes Lösen in verdünnter und Fällen mit concentrirter Salzsäure gereinigt werden kann. Die Verbindung ist salzsaures Leukanilin, welches zur Darstellung der freien Base durch Ammoniak zersetzt wird.

Das Leukanilin wird durch Oxydationsmittel wie Bariumsuperoxyd, Eisenchlorid und besonders chromsaures Kali wieder in Rosanilin übergeführt. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure und Zersetzung des entstandenen Productes (Diazoleukanilin) durch Alkohol entsteht der bereits erwähnte Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{18}$. Mit Schwefelkohlenstoff, Phosphorchlorid und mehreren anderen Körpern vereinigt sich die Base zu Verbindungen, welche noch der näheren Untersuchung bedürfen.

Die Ammoniakwasserstoffatome im Leukanilin können durch Alkoholradicale ersetzt werden; solche Verbindungen, deren jedoch nur wenige existiren, sind direct aus Leukanilin und durch Reduction von substituirten Rosanilinen erhalten worden.

Die Base liefert mit drei Aequivalenten Säure Salze, welche sämmtlich in Wasser löslich sind und aus ihren Lösungen durch Säuren gefällt werden. Das salzsaure Salz, $C_{20}H_{21}N_3 . 3HCl + H_2O$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in rectangulären Tafeln. Es verliert sein Krystallwasser erst bei längerem Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 100⁰. Das salzsaure Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{21}N_3 . 3HCl)_2(PtCl_4)_3 + 2H_2O$, ist in kaltem Wasser wenig löslich, durch kochendes Wasser wird es zersetzt. Das salpetersaure Salz, $C_{20}H_{21}N_3 . 3NO_3H$, bildet weisse, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Nadeln. Das schwefelsaure Salz krystallisirt ebenfalls.

Derivate des Leukanilins.

Tetramethylleukanilin [1], $C_{20}H_{17}(CH_3)_4N_3 = \left.\begin{matrix} C_{20}H_{15} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3$.

Dasselbe entsteht durch Erhitzen von Tetramethylrosanilin mit Schwefelammonium auf 110⁰ und scheidet sich beim Erkalten der Flüssig-

[1] A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 360.

keit in abgeplatteten Nadeln aus. Aus der salzsauren Lösung wird die Base durch Ammoniak als eine weisse, verfilzte Masse erhalten. Aus Alkohol krystallisirt sie in grossen, breitgedrückten Nadeln, welche beim Trocknen einen Stich ins Violette annehmen. Sie ist in kaltem und heissem Wasser nur wenig löslich, jedoch leicht löslich in Alkohol und Aether, zumal beim Erwärmen. Das Tetramethylleukanilin ist dreisäurig, wie die Zusammensetzung des salzsauren Platindoppelsalzes,

$$(C_{24}H_{19}N_3 \,.\, 3\,HCl)_2 \,.\, 3\,PtCl_4,$$

zeigt. Dasselbe bildet grosse, dicke Prismen, welche in Wasser löslich sind.

Das Tetramethylleukanilin leitet sich vom Leukanilin, $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{15} \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3$, in der Weise ab, dass vier Atome des Ammoniakwasserstoffs durch Methyl ersetzt sind, und steht in demselben Verhältniss zum Leukanilin, wie das Tetramethylrosanilin zum Rosanilin:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13} \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3}_{\text{Rosanilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{15} \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3}_{\text{Leukanilin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3}_{\text{Tetramethylrosanilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{15} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3}_{\text{Tetramethylleukanilin}}$$

Jodwasserstoffsaures Hexamethylleukanilindimethyljodid[1]), $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{15} \\ (CH_3)_6 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} JCH_3 \\ JCH_3 \,. \\ JH \end{matrix}$

Dieses Leukanilinderivat, welches von Hofmann und Girard als das Trijodmethylat des Pentamethylleukanilins, $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{16}(CH_3)_2 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} .\,JCH_3 \\ .\,JCH_3, \\ .\,JCH_3 \end{matrix}$ beschrieben wurde, lässt sich bei Annahme der Fischer'schen Formel für das Leukanilin als das jodwasserstoffsaure Salz eines vollständig methylirten Leukanilins betrachten, welches sich mit 2 Mol. Jodmethyl zu einer den Ammoniumsalzen analogen Verbindung vereinigt hat, eine Anschauung, welche in den folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:

[1]) A. W. Hofmann u. Girard, Berl. chem. Ges. 2, 448.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{15} \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3}_{\text{Leukanilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{15} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} JCH_3 \\ JCH_3 \\ JH \end{matrix}}_{\text{Jodwasserstoffsaures Hexamethylleukanilindimethyljodid.}}$$

Die Jodverbindung wird aus dem rohen Anilingrün (siehe S. 330) gewonnen, welches zu dem Zweck wiederholt mit Alkohol, worin sie unlöslich ist, ausgezogen wird. Beim Behandeln des unlöslichen Rückstandes mit Wasser geht das Jodid mit Hinterlassung der noch vorhandenen violetten Farbstoffe in Lösung und scheidet sich beim Verdampfen in farblosen Prismen ab. Der Körper kann ebenfalls durch zehnstündiges Erhitzen von 1 Thl. Leukanilin mit 2,5 Thln. Jodmethyl und 2 Thln. Methylalkohol auf 100° erhalten werden.

Das Salz bildet schöne, oft zolllange, prismatische Krystalle, welche wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit im Vacuum getrocknet werden müssen. Durch Erhitzen an der Luft auf 120° geht es in Methylviolett über. Das salzsaure Platindoppelsalz, $[C_{20}H_{16}(CH_3)_8N_3Cl_3]_2 . (PlCl_4)_3 + 2H_2O$, wird durch Platinchlorid aus der mittelst Chlorsilber vom Jod befreiten Lösung als hellgelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag gefällt.

Das Hydrat, welchem Hofmann die Formel $C_{20}H_{15}N_3(CH_3)_8(OH)_3$ zulegt, entsteht durch Zersetzung des Jodids mittelst Silberoxyd und bildet eine farblose, stark alkalische Flüssigkeit, welche selbst durch kochende Natronlauge nicht zerlegt wird. Mit Jodwasserstoff wird die Jodverbindung regenerirt.

Triphenylleukanilin [1]), $C_{20}H_{18}(C_6H_5)_3 . N_3 = \left.\begin{matrix} C_{20}H_{15} \\ (C_6H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3.$

Dasselbe entsteht durch Behandlung einer alkoholischen Lösung des salzsauren Triphenylrosanilins mit Zink und Salzsäure. Es wird durch Wasser aus der Lösung gefällt und kann aus Aether umkrystallisirt werden. Auch Schwefelammonium führt das Triphenylrosanilin in die Leukoverbindung über. Die letztere zeigt keine basischen Eigenschaften und wird durch oxydirende Mittel in die Rosanilinverbindung zurückverwandelt.

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **12**, 578. Jahresber. d. Chem. 1863. 418. Ann. Chem. Pharm. **132**, 160.

Violanilin, $C_{18}H_{15}N_3$.

Die Base bildet in trocknem Zustande ein braunrothes, amorphes Pulver, welches sich an der Luft schwärzt. Bei 100^0 enthält sie 1 Mol. Krystallwasser, welches bei höherer Temperatur entweicht. Sie schmilzt bei 120^0; stärker erhitzt liefert sie ausser anderen Producten Anilin und Diphenylamin. Das Violanilin ist unlöslich in Wasser und Benzol, wenig löslich in Aether, besser in heissem Alkohol und sehr löslich in Anilin.

Das Violanilin [1]) entsteht nach Angaben von Girard, de Laire und Chapateaut durch Oxydation von reinem Anilin nach folgender Gleichung:

$$3\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\Big\}N\right) + 3\,O = C_{18}H_{15}N_3 + 3\,H_2O.$$

Es bildet sich daher häufig bei der Fabrikation von Rosanilin als Nebenproduct und bildet einen grossen Theil des in Säure unlöslichen Rückstandes.

Zu seiner Darstellung erhitzt man arseniksaures Anilin auf 160^0, wobei eine blau- bis grau-violette Masse entsteht, welche mit Kali oder Natron behandelt wird, um Arseniksäure, arsenige Säure und andere Verunreinigungen zu entfernen. Der Rückstand wird mit heissem Wasser gewaschen, darauf mit heisser, mässig concentrirter Salzsäure und endlich mit heissem Wasser behandelt. Die so erhaltene schwarze Masse ist salzsaures Violanilin, dessen alkoholische Lösung durch Zersetzen mit Kali die freie Base in braunen Flocken liefert. Häufig bilden sich bei der Darstellung huminartige Körper, welche beim Auflösen des salzsauren Violanilins in Anilin bei 100^0 ungelöst bleiben und durch Filtration von demselben getrennt werden können. Die Salze des Violanilins sind nicht krystallinisch. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und bilden blaue oder blauviolette Farbstoffe.

In dem Violanilin sind drei Atome Wasserstoff durch Alkoholradicale und aromatische Kohlenwasserstoffradicale ersetzt worden, und zwar sind Methyl, Aethyl, Phenyl und Tolyl in dasselbe eingeführt worden. Das Trimethylviolanilin entsteht durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl. Das Triphenylviolanilin bildet sich durch Erhitzen von 1 Mol. Violanilin mit 3 Mol. Anilin und durch Erhitzen gleicher Aequivalente Diphenylamin mit Kohlenstoffsesquichlorid. Die Lösungen seiner Salze sind dunkelblau. Durch Erhitzen von Violanilin mit Schwefelsäure entsteht ebenfalls ein in Wasser löslicher blauer Farbstoff.

[1]) Girard, de Laire und Chopoteaut, Compt. rend. 63, 964. Girard und de Laire, Traité des derivés de la houille. Paris 1873, S. 500, 52, 835.

Das Violanilin hat dieselbe Zusammensetzung wie das von Hofmann und Geyger untersuchte Azodiphenylblau; vielleicht ist es mit demselben identisch. Auch dem Anilinschwarz scheint dieselbe Zusammensetzung wie dem Violanilin zuzukommen.

Mauvanilin, $C_{19}H_{17}N_3 . H_2O$.

Das Mauvanilin [1]) ist ein krystallinischer Körper von hellbrauner Farbe, welcher an der Luft dunkelbraun wird. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches erst beim Erhitzen über 130⁰ unter Zersetzung entweicht. Die Base ist löslich in Aether, Alkohol und Benzol, unlöslich in kaltem und heissem Wasser. Die Lösungen sind violett und werden durch Reductionsmittel entfärbt.

Das Mauvanilin bildet sich nach Girard, de Laire und Chapoteaut durch Einwirkung gewisser Oxydationsmittel auf 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Toluidin nach folgender Gleichung:

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\Bigg\} N\right) + \begin{matrix}C_7H_7\\H_2\end{matrix}\Bigg\} N = C_{19}H_{17}N_3 + 3\,H_2O.$$

Es entsteht daher bei der Darstellung des Rosanilins und kann aus den bei der Fabrikation erhaltenen Rückständen gewonnen werden.

Zur Darstellung erhitzt man 100 Thle. eines Gemenges von 1 Mol. Toluidin und 2 Mol. Anilin mit 150 Thln. Arsensäure auf 160 bis 180⁰. Aus dem entstandenen Product, welches Rosanilin, Chrysanilin, Violanilin und Mauvanilin enthält, werden mit kochendem Wasser die arsenigsauren Salze des Rosanilins und Chrysanilins ausgezogen, während die Salze des Violanilins und Mauvanilins ungelöst bleiben. Dem Gemenge derselben wird mit überschüssigem Kali oder Natron die arsenige Säure entzogen, und der Rückstand mit kochendem Wasser, worin er unlöslich ist, gewaschen. Dieses unlösliche Product, welches ausser den beiden Basen noch Spuren von Rosanilin und Chrysanilin enthält, wird mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht, welches nur das Salz des Mauvanilins, nebst den kleinen Mengen Rosanilin und Chrysanilin löst, während das Violanilin zurückbleibt. Aus dieser Lösung wird das salzsaure Mauvanilin durch Kochsalz gefällt, wobei man die Vorsicht gebraucht, dasselbe nicht im Ueberschuss zuzusetzen, um die Fällung des Rosanilins und Chrysanilins zu verhindern. Das Salz wird dann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt und die freie Base aus der alkoholischen Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Kali gefällt.

Die Salze des Mauvanilins werden durch Behandlung der freien Base mit Säuren dargestellt. Sie krystallisiren meist gut, besonders das

[1]) Girard, de Laire und Chapoteaut, Compt. rend. 64, 416. Girard und de Laire, Traité des derivés de la houille. Paris 1873, S. 502.

schwefelsaure und chlorwasserstoffsaure Salz. Das essigsaure Mauvanilin ist wegen seiner leichten Löslichkeit schwer krystallisirt zu erhalten. Die Lösungen der Salze sind malven-blau-violett und besitzen stark färbende Kraft.

Im Mauvanilin sind ebenfalls drei Atome Wasserstoff durch Methyl, Aethyl, Phenyl und Tolyl ersetzt worden. Das Trimethylmauvanilin ist ein braunes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es giebt mit Jodwasserstoffsäure, Salzsäure und Essigsäure gut krystallisirende Salze, welche mit blau-violetter Farbe löslich sind. Die Base kann sich noch mit Jodmethyl verbinden, indem blaue und grüne Farbstoffe entstehen. Die Aethylverbindung ist dem methylirten Product sehr ähnlich. Das Triphenylmauvanilin, durch Erhitzen von Anilin und Mauvanilin dargestellt, ist ein hellbrauner krystallinischer Körper, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol löslich. Die Salze desselben sind schön blaue Farbstoffe. Durch Erhitzen mit Toluidin entstehen ähnliche Producte.

Chrysanilin, Anilingelb, $C_{20}H_{17}N_3$.

Diese Base [1]), welche zuerst von Nicholson beobachtet wurde, findet sich unter den Nebenproducten der Darstellung des Rosanilins. Sie wird aus dem harzigen, von Rosanilin befreitem Rückstande in der Weise gewonnen, dass man denselben einige Zeit der Einwirkung von Wasserdampf aussetzt, wodurch ein Theil des Chrysanilins gelöst wird; aus dieser Lösung wird durch Salpetersäure schwerlösliches salpetersaures Chrysanilin gefällt.

Das Chrysanilin, welches nach Hofmann bei 100^0 die Formel $C_{20}H_{17}N_3 . H_2O$ besitzt, bildet ein amorphes, gelbes Pulver vom Aussehen des chromsauren Bleies; es ist fast unlöslich in Wasser, jedoch leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Chrysanilin enthält drei durch einwerthige Kohlenwasserstoffradicale ersetzbare Wasserstoffatome. Es bildet mit 1 und 2 Aeq. Säure krystallisirbare Salze. Die freie Base sowohl wie auch die Salze färben Seide und Wolle goldgelb.

Das zweifach salzsaure Chrysanilin, $C_{20}H_{17}N_3 . (HCl)_2$, wird bei Zusatz von starker Salzsäure zu einer Lösung von Chrysanilin in verdünnter Salzsäure als schuppig krystallinischer Niederschlag erhalten; welcher leicht in Wasser, weniger in Alkohol und nicht in Aether löslich ist. Es bildet mit 1 Mol. Wasser ein Hydrat. Bei längerem Erhitzen auf 160 bis 180^0 geht es unter Verlust von Salzsäure in das einfach salzsaure Salz, $C_{20}H_{17}N_3 . HCl$, über. Das Platin-

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1862, 347. Berl. chem. Ges. 2, 378.

doppelsalz krystallisirt in prachtvollen, grossen Tafeln. Das einfach salpetersaure Salz, $C_{20}H_{17}N_3 . NO_3H$, bildet sich beim Kochen von Salpetersäure mit überschüssigem Chrysanilin und scheidet sich beim Erkalten in rubinrothen Nadeln aus. Seine Lösung giebt beim Vermischen mit concentrirter Salpetersäure rothe Nadeln des zweifach sauren Salzes, welche dem Ferridcyankalium ähnlich sind und durch Wasser zersetzt werden. Die salpetersauren Salze sind schwer löslich in Wasser, so dass eine Lösung von 1 Thl. Salpeter in 100 Thln. Wasser sofort durch Chrysanilinsalze gefällt wird. Das zweifach pikrinsaure Salz, $C_{20}H_{17}N_3 . [C_6H_3(NO_2)_3O]_2$, entsteht beim Vermischen eines Chrysanilinsalzes mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Pikrinsäure und bildet schwer lösliche, schöne Nadeln. Es hält bei 100^0 noch 1 Mol. Wasser zurück; bei 110^0 getrocknet wird es wasserfrei.

Trimethylchrysanilin, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3$. Beim fünf- bis sechsstündigen Digeriren einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. Chrysanilin und 4 Mol. Jodmethyl bilden sich glänzende Nadeln des zweifach jodwasserstoffsauren Salzes dieser Base. Das Salz wird mit Alkohol gewaschen, aus heissem Wasser umkrystallisirt, und aus der wässerigen Lösung durch Erwärmen mit Silberoxyd die freie Base abgeschieden. Dieselbe bildet ein braungelbes, amorphes Pulver, welches unlöslich in Wasser, jedoch löslich in Alkohol ist. Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz sind leicht, das pikrinsaure und salpetersaure schwer löslich in Wasser. Das zweifach jodwasserstoffsaure Salz, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3 . (JH)_2$, bildet prachtvolle rothe Nadeln; aus seiner heiss gesättigten Lösung krystallisiren nach Zusatz von Ammoniak gelbe Nadeln des einfach jodwasserstoffsauren Trimethylchrysanilins, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3 . JH$.

Triäthylchrysanilin, $C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3$, wird in analoger Weise wie die Methylverbindung aus Chrysanilin und Jodäthyl gewonnen. Das zweifach jodwasserstoffsaure Salz, $C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3 . (JH)_2$, gleicht der Methylverbindung; es enthält 2 bis 3 Mol. Wasser, welche bei 100^0 entweichen. Das salzsaure Platindoppelsalz krystallisirt in feinen, in Wasser nur wenig löslichen Nadeln.

Durch Einwirkung von Anilin auf Chrysanilin werden phenylirte Derivate gebildet.

Durch Einwirkung von Arsensäure oder von salpetersaurem Quecksilberoxydul auf Toluidin erhielten Girard und de Laire einen basischen Körper, welchen sie Chrysotoluidin nannten, und dessen Entstehung sie durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3\left(\begin{matrix}C_7H_7\\H_2\end{matrix}\right\} N\Big) + 3O = C_{21}H_{21}N_3 + 3H_2O.$$

Diese Verbindung, welche in ihrer Zusammensetzung um $^1/_4$ Proc. Kohlenstoff und 1 Proc. Wasserstoff von dem Chrysanilin abweicht, besitzt mit demselben in Bezug auf Eigenschaften und Abkömmlinge eine so grosse Aehnlichkeit, dass die Entdecker die beiden Basen für identisch oder mindestens isomer halten. Das Trimethyl, Triäthyl, Triphenyl und Tritolylchrysanilin, von denen die Methyl- und Tolylverbindung nicht nur durch Einwirkung von Jodmethyl, resp. Toluidin auf Chrysotoluidin, sondern auch durch Behandlung von Methyltoluidin mit Oxydationsmitteln und von Ditolylamin mit Kohlenstoffsesquichlorid entstehen, bilden schöne orangerothe und braune Farbstoffe.

Legt man dem Chrysanilin die Formel $C_{21}H_{21}N_3$ bei, so bilden die vier unter dem Einfluss gewisser Oxydationsmittel aus einem Gemenge von Anilin und Toluidin entstehenden Farbstoffe eine homologe Reihe und sind ausserdem die einzig möglichen Producte, welche aus einem solchen Gemenge entstehen können, wenn jedes Mal drei Molecüle der Basen, unter Abgabe von sechs Atomen Wasserstoff, an der Reaction theilnehmen:

$$\underbrace{3 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{3 Mol. Anilin}} - 6\,H \text{ bilden: } \underbrace{C_{18}H_{15}N_3}_{\text{Violanilin}}$$

$$\underbrace{2 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{2 Mol. Anilin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{1 Mol. Toluidin}} - 6\,H \text{ bilden: } \underbrace{C_{19}H_{17}N_3}_{\text{Mauvanilin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{1 Mol. Anilin}} + \underbrace{2 \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{2 Mol. Toluidin}} - 6\,H \text{ bilden: } \underbrace{C_{20}H_{19}N_3}_{\text{Rosanilin}}$$

$$\underbrace{3 \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{3 Mol. Toluidin}} - 6\,H \text{ bilden: } \underbrace{C_{21}H_{21}N_3}_{\text{Chrysanilin.}}$$

Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4$.

Anilinpurpur, Indisin, Rosolan, Violin, Tyralin, Anileïn etc.

Das schwefelsaure Salz [1]) dieser Base wurde, wie bereits angeführt, zuerst von Perkin (1856) in grösseren Mengen dargestellt und als Anilinpurpur in den Handel gebracht. Die Formel $C_{27}H_{24}N_4$ (der bei 150° getrockneten Substanz), welche Perkin der Base zuerst zulegte, ist nicht als ganz sicher anzunehmen; wenigstens scheint Perkin später der Formel $C_{26}H_{24}N_4$ [2]) den Vorzug zu geben.

Die Darstellung des Anilinpurpurs ist nach Perkin folgende: Eine kalte verdünnte Lösung von käuflichem schwefelsaurem Anilin (Gemenge von Anilin nebst Ortho- und Paratoluidin) wird mit einer verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kali vermischt und einige Stunden sich selbst überlassen. Der entstandene schwarze Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zur Entfernung harziger Substanzen mit leichtem Steinkohlentheeröl behandelt. Aus dem Rückstande wird durch Kochen mit Alkohol oder Methylalkohol der Farbstoff ausgezogen und durch Verdunsten aus der Lösung abgeschieden. Der hier angeführte Process ist in der Technik in vielfacher Weise modificirt worden. Es sind andere Mengen der anzuwendenden Materialien vorgeschlagen und andere Temperaturverhältnisse bei der Darstellung eingehalten. Die bei der Reinigung des Farbstoffes angewandten Lösungsmittel, der Holzgeist und Alkohol, sind durch andere Substanzen, z. B. 1- bis 2procentige Essigsäure, ersetzt, und auch das chromsaure Kali hat manchen sonstigen Oxydationsmitteln Platz gemacht, von denen jedoch nur wenige, wie Chlorkalk, chlorsaures Kali und Kupferchlorid in der Technik verwerthet sind.

Die freie Base bildet ein krystallinisches, fast schwarzes, glitzerndes Pulver. Sie löst sich in Alkohol zu einer violetten Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Säuren sofort eine Purpurfarbe annimmt. Sie ist fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. Die Base zersetzt sich beim starken Erhitzen unter Bildung eines basischen Oels, welches jedoch kein Anilin zu sein scheint. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht ein blauer Farbstoff. Die basischen Eigenschaften des Mauveïns sind stark ausgeprägt, da es Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Mit 1 Aeq. Säure entstehen krystallisirbare Salze.

[1]) Perkin, Jahresber. d. Chem. 1859, 756. Ann. Chem. Pharm. **131**, 201. Hofmann, Reports by the Juries. International Exhibition of 1862. Class II, Section A. Chemical Products and Processes.

[2]) Proc. R. Inst. C. B. **5**, 569.

Das chlorwasserstoffsaure Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4 . HCl$ (bei 100°), durch directe Vereinigung der freien Base mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt, scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in kleinen Prismen ab, welche grünen Metallglanz zeigen. Es ist mässig löslich in Alkohol, weniger in Wasser, fast unlöslich in Aether. Es bildet ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz und liefert ebenfalls mit Goldchlorid eine krystallinische Doppelverbindung. Das bromwasserstoffsaure Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4 . BrH$, und das entsprechende jodwasserstoffsaure Salz, $C_{27}H_{24}N_4 . JH$, sind der salzsauren Verbindung sehr ähnlich, nur sind sie weniger löslich, und zwar ist die Jodwasserstoffverbindung am wenigsten löslich. Das schwefelsaure Mauveïn, $(C_{27}H_{24}N_4)_2 . H_2SO_4$, ist der ursprüngliche Anilinpurpur. Das essigsaure Salz, $C_{27}H_{24}N_4 . CH_3CO_2H$, bildet grüne, glänzende Krystalle. Das kohlensaure Mauveïn ist ebenfalls krystallinisch.

Anilinfarben von unbestimmter Zusammensetzung.

Ausser den bis jetzt beschriebenen Körpern ist aus dem Anilin und Rosanilin noch eine grosse Anzahl von Farbstoffen dargestellt, welche technische Verwendung finden, über deren chemische Natur jedoch nur sehr wenig bekannt ist, da bei den meisten nicht einmal die Zusammensetzung bestimmt ist. Es sollen hier nur die wichtigsten angeführt werden.

Anilingrün [1]).

Nachdem bereits Lauth gezeigt hatte, dass durch Einwirkung von Aldehyd auf schwefelsaures Rosanilin ein blauer, jedoch unbeständiger Farbstoff entsteht, wurde von Cherpin die Entdeckung gemacht, dass dieser Farbstoff durch unterschwefligsaures Natron in ein beständiges Grün umgewandelt wird. Zur Darstellung sind verschiedene Vorschriften angegeben und ist folgende zu empfehlen. Eine Lösung von 300 Thln. Rosanilin in 900 Thln. eines Gemisches von 13 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser wird mit 450 Thln. rohem Aldehyd nach und nach gemengt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die homogen gewordene Masse sich mit blaugrüner Farbe in angesäuertem Wasser löst. Das Product wird dann in eine kochende Lösung von 900 Thln. unterschwefligsaurem Natron in 60 Liter Wasser gegeben, zum Kochen erhitzt, filtrirt und am besten sogleich benutzt. Soll Aldehydgrün in fester Form dargestellt werden, so wird es mit essigsaurem Natron oder Tannin gefällt.

[1]) Hofmann, de Laire u. Girard, Expos. univ. d. Paris 1867. Matières colorantes derivés de la houille. Hofmann, Berl. chem. Ges. 3, 761.

Das feste, durch Verdunsten der alkoholischen Lösung in amorphem Zustande erhaltene Grün besitzt nach Hofmann nahezu die Formel:

$$C_{27}H_{27}N_3S_2O.$$

Anilinbraun, Anilingelb und Anilinroth.

Eine braune Anilinfarbe wird durch Erhitzen von 1 Thl. essigsaurem und arsensaurem Rosanilin mit 4 Thln. salzsaurem Anilin auf 240° dargestellt. Der Farbstoff ist löslich in Wasser, Alkohol und Säuren. Ausserdem sind braune Farbstoffe durch Behandlung von Rosanilin mit Ameisensäure und Zinkpulver dargestellt worden. Gelbe Farbstoffe werden durch Einwirkung salpetriger Säure auf Anilin oder Rosanilin dargestellt, zu letzteren gehört das orange färbende Zinalin von Vogel.

Ein schön rother Farbstoff, das Geranosin, wird durch Oxydation von Rosanilin mit salpetersaurem Baryt resp. Kalk oder mit den Superoxyden dieser Metalle dargestellt. Ein ebenfalls rother Farbstoff ist das Phoenicin, welches durch Oxydation von Mauveïn mit Bariumsuperoxyd gewonnen wird.

Anilinschwarz.

Anilinschwarz, welches zuerst von Lightfoot dargestellt wurde, entsteht durch Elektrolyse von Anilinsalzen oder durch Einwirkung von Wasserstoff entziehenden Mitteln, wie Ozon, Chlor und niedrigen Oxydationsstufen des Chlors auf dieselben. Zu seiner Darstellung wird das Anilinsalz mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und einem Metallsalz (Chlorkupfer, schwefelsaures Kupferoxyd oder ein vanadinsaures Salz sind die gebräuchlichsten) behandelt. Das elektrolytische, aus salzsaurem Anilin dargestellte Schwarz ist nach Goppelsröder[1]) das salzsaure Salz einer Base $C_{24}H_{20}N_4$, und besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{21}N_4Cl$. Nietzki[2]) giebt dem durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd auf salzsaures Anilin entstehenden Product die Formel $C_{18}H_{15}N_3 . HCl$, während nach Kaiser[3]) einem Anilinschwarz, welches mit Hülfe verschiedener Metallsalze dargestellt war, die Formel $C_{20}H_{10}N_2$ zukommt.

[1]) Wagner's Jahresber. 1876, 970. [2]) Berl. chem. Ges. 9, 616. [3]) Wagner's Jahresber. 1876, 977. Ueber Anilinschwarz siehe auch Rosenstiehl, Berl. chem. Ges. 9. 640.

Amine des Naphtalins, $C_{10}H_8$.

Die Amine des Naphtalins entstehen in ganz ähnlicher Weise wie diejenigen des Benzols und seiner Homologen. Auch in ihren Umwandlungen zeigen sie ein ganz ähnliches Verhalten wie die früher beschriebenen Amine.

Naphtylamin, Amidonaphtalin.

Zusammensetzung: $C_{10}H_9N = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\} N$ oder $C_{10}H_7 \,.\, NH_2$.

Das Naphtylamin ist in zwei isomeren Modificationen bekannt, welche als α- und β-Verbindung unterschieden werden.

α-Naphtylamin (Naphtalidin, Naphtalidam).

Dasselbe wurde von Zinin entdeckt. Es krystallisirt in feinen, weissen, seideglänzenden, flachen Nadeln, welche sich nach längerer Zeit erst violett, dann dunkler färben. Am besten krystallisirt es aus heissem Anilin. Es schmilzt bei 50^0 und lässt sich bei 300^0 unzersetzt destilliren. Der Geruch der Base ist sehr stark und unangenehm; der Geschmack scharf und bitter. Sie löst sich in Aether und heissem Alkohol, ist jedoch fast unlöslich in Wasser.

Das α-Naphtylamin entsteht durch Einwirkung von reducirenden Mitteln auf α-Nitronaphtalin (Schmelzpunkt 61^0), durch Zersetzung von sog. thionaphtamsaurem Kali [1]) mit Schwefelsäure, oder durch Destillation desselben mit überschüssigem, frisch gebranntem Kalk, wie folgende Gleichungen zeigen:

[1]) Piria, Ann. Chem. Pharm. 78, 62.

$$\underbrace{C_{10}H_7NO_2}_{\text{Nitronaphtalin}} + 6H = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\} N + 2H_2O.$$

$$\underbrace{C_{10}H_6NH_2SO_3K}_{\text{Thionaphtamsaures Kali.}} + H_2O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\} N + SO_4 \left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right..$$

Als Reductionsmittel für das Nitronaphtalin können, wie bei der Darstellung des Anilins und Nitrobenzols die verschiedenartigsten Substanzen angewandt werden. Zinin[1]) benutzt Schwefelammonium, Roussin[2]) Zinn und Salzsäure, Böttger[3]) Zink und Salzsäure. Zur Darstellung im Grossen ist wohl am geeignetsten die von Bechamps[4]) aufgefundene und auch bei der Darstellung des Anilins angewandte Methode: Behandlung des Nitronaphtalins mit Eisen und Essigsäure. Man erhitzt am besten in einer eisernen Retorte 2 Thle. Nitronaphtalin mit 3 Thln. Eisenfeilspänen und so viel Essigsäure, dass die Mischung davon bedeckt ist, bis zum Schmelzen des Nitronaphtalins und lässt die Reaction ohne weiteres Erhitzen zu Ende gehen. Die resultirende Masse wird zunächst für sich destillirt, wobei im Anfang Wasser und Essigsäure überdestilliren, dann mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Aetzkalk oder Kalihydrat gemengt und weiter destillirt, wobei die Base als bald erstarrendes Oel übergeht. Dasselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das schwefelsaure Salz umkrystallisirt und die freie Base aus der siedenden Lösung mit Ammoniak gefällt. Zur Darstellung kleiner Mengen ist jedenfalls die Behandlung des Nitronaphtalins mit Zinn und Salzsäure vorzuziehen.

In seinen Umwandlungen ist das Naphtylamin dem Anilin sehr ähnlich. Unter dem Einfluss von oxydirenden Substanzen, z. B. Chromsäure oder Eisenchlorid bildet sich in den Lösungen seiner Salze zunächst ein blauer Niederschlag, welcher bald in purpurrothes Oxynaphtylamin übergeht.

Die basischen Eigenschaften des Naphtalins sind nicht sehr ausgeprägt; es reagirt nicht auf Lackmus und wird aus seinen Salzen durch Ammoniak abgeschieden. Die Salze zeigen noch schwach den Geruch der Base. Im feuchten Zustande verändern sie sich an der Luft sehr leicht. Salzsaures α-Naphtylamin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt aus seiner heiss gesättigten wässerigen Lösung in langen asbestartigen Nadeln, aus Alkohol in glänzenden Schuppen. Seine alkoholische und wässerige Lösung wird in nicht zu verdünntem Zustande durch concentrirte Salzsäure gefällt. Das Salz sublimirt bei 206° und ist in trocknem Zustande luftbeständig. Das Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$,

1) Zinin, Ann. Chem. Pharm. **44**, 283. 2) Wagner's Jahresber. 1861, 545. 3) Chem. Centralbl. 1864, 1098. 4) Ann. Chem. Pharm. **92**, 401.

ist ein bräunlicher, krystallinischer, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslicher Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid entsteht in der Lösung des salzsauren Salzes ebenfalls ein krystallinisches Doppelsalz. Salpetersaures α-Naphtylamin, durch Auflösen der freien Base in schwacher, von salpetriger Säure freier Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in glänzenden, kleinen Schuppen. Oxalsaures α-Naphtylamin. Das neutrale Salz, $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2C_2O_2 + H_2O$, krystallisirt in schmalen, dünnen Blättchen; das saure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\} NHO_2C_2O_2$, bildet weisse, warzenähnliche Massen, welche sich in Wasser oder Alkohol lösen. Beim Erhitzen des neutralen Salzes entsteht Oxanaphtalid und Naphtylformamid (siehe diese). Das schwefelsaure α-Naphtylamin, $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2$, krystallisirt in weissen, silberglänzenden Schuppen. Es ist schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, in siedendem löst es sich jedoch leicht. Das trockne Salz bleibt an der Luft unverändert, feucht wird es roth. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Das phosphorsaure Salz bildet weisse, silberglänzende Schuppen, welche sich an der Luft leicht röthen. Das pyrophosphorsaure Salz ist ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches weisses Pulver.

β-Naphtylamin [1]).

Dasselbe krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 112⁰ schmelzen. Es ist ohne Einfluss auf Lackmuspapier und frei von dem charakteristischen Geruch des α-Naphtylamins. Die Farbenreactionen, welche die α-Base mit Eisenchlorid, Chromsäure, Chlorkalk mit salpetrigsäurehaltigem Alkohol und etwas Salzsäure zeigt, fehlen ihm ebenfalls. Die wässerige Lösung fluorescirt stark blau. Zur Darstellung des β-Naphtylamins wird Bromnitronaphtalin (Schmelzpunkt 131 bis 132⁰) mit Zinn und verdünnter Salzsäure zwei Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, die entstandene Lösung nach der Befreiung von ungelöstem Zinn mit Natronlauge zersetzt, die freie Base mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt.

Die Salze des β-Naphtylamins krystallisiren gut. Die Base wird aus den Lösungen derselben durch Ammoniak gefällt. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\} NCl$, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in verdünnter Salzsäure schwer lösliche Blättchen. Das Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in gelben Blättchen. Das

[1]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 258.

schwefelsaure β-Naphtylamin, $\left(\begin{matrix} C_{10}H_{17} \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\Big)_2\, O_2SO_2$, ist ziemlich schwer löslich in Wasser und krystallisirt aus siedender Lösung in schönen farblosen Blättchen. Das pikrinsaure Salz bildet lange, gelbe Nadeln, löslich in Alkohol.

Derivate der Naphtylamine.

Chlornaphtylamin [1]), $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, scheidet sich aus der Lösung seines salzsauren Salzes durch Ammoniak in weissen, flockigen Massen ab, welche getrocknet bei 93 bis 94° schmelzen. Es besitzt keinen an α-Naphtylamin erinnernden Geruch. Zur Darstellung der Verbindung wird Nitrodichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_2NO_2$ (Schmelzpunkt 129°), mit Zinn und Salzsäure reducirt, wobei nur das eine Chloratom eliminirt wird, und die Base auf dem gewöhnlichen Wege aus dem Zinndoppelsalz abgeschieden. Das Chlornaphtylamin ist eine schwache Base. Die Salze werden durch kochendes Wasser theilweise zersetzt. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6Cl \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + H_2O$, krystallisirt aus concentrirter Lösung in langen, schönen Prismen; bei schneller Krystallisation in flockigen Massen. Das Zinndoppelsalz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6Cl \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl \,.\, SnCl_2$, bildet schöne, grosse Krystallblätter, welche in Wasser schwer löslich sind. Das saure schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6Cl \\ H_3 \end{matrix}\right\} NHO_2SO_2$, krystallisirt in Bündeln von länglichen Blättern, welche sich langsam in Wasser lösen.

Bromnaphtylamin [2]), $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6Br \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Kochen von Acetbromnaphtalid (Schmelzpunkt 193°) mit Kalilauge dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in schmutzig braunen, zu grossen Warzen vereinigten Nadeln von höchst widerlichem Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 94°. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind durch schöne Krystallformen ausgezeichnet.

α-Nitronaphtylamin [3]). Dasselbe krystallisirt in dünnen, orangegelben Nadeln, welche oft in einander verfilzt erscheinen, schmilzt bei 191°; es besitzt ein grosses Färbevermögen für Wolle, welche dadurch eine schön orangegelbe Farbe annimmt. In Wasser ist es schwer, in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich. Es bildet keine Salze. Das α-Nitronaphtylamin entsteht durch Zersetztung von Acetnitronaphtalid (Schmelzpunkt 171°) mit der berechneten Menge Kali (1 Mol. der Acetyl-

[1]) Atterberg, Berl. chem. Ges. **9**, 1730. [2]) Rother, Berl. chem. Ges. **4**, 850. [3]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. **183**, 231.

verbindung und 1 Mol. Kali). Bei Gegenwart von überschüssigem Kali entsteht Nitronaphtol [1]), wie folgende Gleichungen zeigen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NO_2 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Acetnitronaphtalid}} + 2\,KOH = \underbrace{(C_{10}H_6NO_2)OK}_{\text{Nitronaphtolkalium}} + NH_3 + C_2H_3O_2K.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NO_2 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Acetnitronaphtalid}} + KOH = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitronaphtylamin.}} + C_2H_3O_2K.$$

Man erhitzt die Substanzen in alkoholischer Lösung bis Ammoniakentwicklung eintritt. Da das Acetnitronaphtalid kein einheitliches Product ist, sondern aus zwei nicht trennbaren isomeren Verbindungen besteht, so erhält man neben der oben beschriebenen Base noch ein anderes Nitronaphtylamin, welches sich in der Mutterlauge des ersteren befindet. Letzteres Product, β-Nitronaphtylamin, welches noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten ist, schmilzt bei ungefähr 158°. Beim Kochen mit Kali liefert es Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 128°, während die α-Verbindung Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 164° erzeugt.

γ-Nitronaphtylamin [2]), $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, welches durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 211°) entsteht, scheidet sich aus siedender wässeriger Lösung in kleinen, rothen, glänzenden Krystallen ab. Es schmilzt bei 118 bis 119°. Die Base verbindet sich mit Säuren und wird daraus durch Ammoniak gefällt. Das schwefelsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2 + 2\,H_2O$, bildet lange, glänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Bromnitronaphtylamin [3]), $\left.\begin{matrix} C_{10}H_5BrNO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von Acetbromnitronaphtalid (Schmelzpunkt 232°) mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170°, oder durch Erhitzen mit alkoholischem Kali dargestellt.

Die Base bildet lange Krystalle, welche bei 200° schmelzen. Sie lässt sich aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiren. Löst man möglichst viel der Base in concentrirter Schwefelsäure, so scheiden sich Nadeln des schwefelsauren Salzes ab, welche jedoch durch Feuchtigkeit zersetzt werden.

Beim Oxydiren mit Salpetersäure liefert die Base Phtalsäure. Durch Ueberführung des Bromnitronaphtalins in die Diazoverbindung und Zer-

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **169**, 87. [2]) Berl. chem. Ges. **6**, 342. [3]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. **183**, 260.

setzen der letzteren mit Alkohol entsteht Bromnitronaphtalin (Schmelzpunkt 131 bis 132°).

Dinitronaphtylamin [1], $\left.\begin{matrix} C_{10}H_5(NO_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Erhitzen von Acetdinitronaphtalid (Schmelzpunkt 247°) mit alkoholischem Ammoniak auf 140°. Es bildet citronengelbe Nadeln, welche bei 235° schmelzen.

Oxynaphtylamin, Amidonaphtol [2],

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6(OH) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N \text{ oder } C_{10}H_6 \left\{\begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}\right. .$$

Die freie Base ist nicht bekannt. Es sind jedoch die Salze von zwei isomeren Modificationen, welche dem α- und β-Nitronaphtylamin entsprechen, dargestellt worden.

α-Amidonaphtol. Das salzsaure Salz der Base, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6OH \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, wird durch Reduction von α-Nitronaphtol (Schmelzpunkt 164°) mit Zinn und Salzsäure und Zersetzung des entstandenen weissen, bisweilen gut ausgebildete rhombische Krystalle bildenden Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Es krystallisirt in weissen Nadeln oder in nadelförmigen, sehr lang gestreckten Blättchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die trockene Verbindung ist beständig; feucht färbt sie sich violett. Die Lösung färbt Fichtenholz orange. Das Salz wird durch die verschiedenartigsten oxydirenden Mittel in Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$, übergeführt.

β-Amidonaphtol. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6OH \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, in derselben Weise, wie die α-Verbindung aus β-Nitronaphtol (Schmelzpunkt 128°) dargestellt, krystallisirt in weissen, breiten Blättchen. Die Lösung färbt ebenfalls Fichtenholz orange. Mit Alkalien und Luft geschüttelt, wird die Lösung dauernd schön grasgrün, die der α-Verbindung schmutzig grün, bald in gelb übergehend. Das Salz liefert kein Naphtochinon. Das pikrinsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6OH \\ H_3 \end{matrix}\right\} NOC_6H_2(NO_2)_3$, fällt durch Pikrinsäure aus verdünnten Lösungen des salpetersauren β-Amidonaphtols als gelbes Krystallpulver aus.

Aethylnaphtylamin, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$. Die freie Base ist nicht bekannt. Das bromwasserstoffsaure Salz [3], $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NBr$, entsteht

[1] Liebermann, Ann. Chem. Pharm. **183**, 274. [2] Liebermann, Ann. Chem. Pharm. **183**, 247. [3] Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **99**, 117.

beim Erhitzen von Bromäthyl mit Naphtylamin, oder auch durch längere Einwirkung der beiden Substanzen auf einander bei gewöhnlicher Temperatur. Es bildet röthlich gefärbte, warzige Krystalle; aus seiner Lösung scheidet Kalilauge Naphtylamin ab. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}NJ$, aus Jodäthyl und Naphtylamin erhalten, krystallisirt in glänzenden, vierseitigen Prismen.

Phenylnaphtylamin [1]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, zu Warzen vereinigten Krystallen, welche bei 60° schmelzen. Es siedet bei ungefähr 315° unter 528 Millimeter Druck; Alkohol, Benzol und Aether lösen dasselbe; die Lösungen sind dichroitisch. Die Lösung der Base in Schwefelsäure nimmt auf Zusatz einer Spur Salpetersäure eine grüne Farbe an, die allmälig blau wird. Das Phenylnaphtylamin entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Naphtylamin mit Anilin nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = NH_4Cl + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Zu seiner Darstellung erhitzt man die Substanzen ungefähr 36 Stunden in geschlossenen Gefässen auf 280°, behandelt die resultirende Masse mit Salzsäure und darauf mit heissem Wasser, wobei sich durch Zersetzung des salzsauren Salzes die freie Base als bald erstarrendes Oel abscheidet, während die Salze der anderen Basen in Lösung bleiben. Die Substanz wird mit Alkalilösung gekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Das salzsaure Salz, welches durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung der Base in Benzol entsteht, bildet weisse Krystalle; es ist löslich in absolutem Alkohol, durch gewöhnlichen Alkohol wird es theilweise, durch Wasser vollständig zersetzt. Auch beim Kochen mit Benzol verliert es Salzsäure.

Tolylnaphtylamin [2]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung, aus salzsaurem Naphtylamin und Toluidin. Die Base bildet schöne Krystalle, welche in reinem Zustande weiss sind, sich jedoch leicht röthlich färben. Sie schmilzt bei 79° und siedet bei 290° unter 528 Millimeter Druck. Alkohol, Aether und Benzol lösen die Substanz. Ihre Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure mahagonibraun. Das salzsaure Salz verhält sich dem vorigen analog.

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **101**, 90. [2]) Ch. Girard und Vogt, Compt. rend. 73, 627, Zeitschr. d. Chem. 1871, 468.

Naphtylendiamin, Diamidonaphtalin, Naphtidin.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ oder $C_{10}H_6 \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$.

Das Naphtylendiamin ist in drei isomeren Modificationen dargestellt, von denen die α- und β-Verbindung im freien Zustande bekannt sind.

α-Naphtylendiamin [1].

Die Base wurde zuerst von Zinin dargestellt. Sie bildet farb- und geruchlose Nadeln, welche bei 189,5° (Zinin 160°, Hollemann 175°) schmelzen und am Licht röthlich werden. Sie ist etwas in kaltem Wasser, gut löslich in heissem Wasser; am besten krystallisirt sie aus Chloroform, lässt sich jedoch auch aus Alkohol und Aether in schönen Krystallen erhalten. Sie kann fast ohne Zersetzung sublimirt werden.

Das α-Naphtylendiamin wird durch Reduction von α-Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 216°) dargestellt. Als Reductionsmittel sind alkoholisches Schwefelammonium, Zinn und Salzsäure, und Jodphosphor bei Gegenwart von Wasser angewandt worden. Die Darstellung mittelst der letzteren Reagentien gelingt sehr leicht. Das entstandene jodwasserstoffsaure Salz wird mehrfach aus Wasser umkrystallisirt, darauf die freie Base durch Natronlauge ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt.

Die Salze des α-Naphtylendiamins krystallisiren gut.

Die alkoholische Lösung der Base giebt mit Bariumsuperoxyd und Salzsäure eine blauviolette Lösung, welche beim Kochen roth wird; mit unterchlorigsaurem Kali entsteht eine rothe Flüssigkeit und ein ebenso gefärbter Niederschlag; salpetrigsaures Kali und Schwefelsäure erzeugen einen blauvioletten, leicht zersetzlichen Niederschlag.

Das jodwasserstoffsaure α-Naphtylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2J_2$, krystallisirt in monoklinen, dünnen Täfelchen, welche spröde und halbdurchsichtig sind. Beim Trocknen verliert es zunächst Jodwasserstoff, dann Jod, und zersetzt sich endlich vollständig. Eisenchlorid färbt es roth, dann violett und endlich schwarz. Das salzsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2,$$

[1]) Zinin, Journ. pr. Chem. **37**, 29; **57**, 173. Laurent, Compt. rend. **31**, 538. Hollemann, Jahresber. d. Chem. 1856, 435. A. de Aguiar, Berl. chem. Ges. **3**, 27; **7**, 306.

krystallisirt in feinen, weissen Prismen. Das Platindoppelsalz ist ein gelber oder brauner Niederschlag. Das schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2,$$

durch Zersetzung des jodwasserstoffsauren Salzes mit Schwefelsäure dargestellt, bildet feine weisse Nadeln, welche in sauren Flüssigkeiten, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind. Unterchlorigsaures Kali giebt mit der wässerigen Lösung eine violette, im Ueberschuss eine rothe Farbe. Salpetersäure bringt eine schöne rothe Farbe hervor, ebenso salpetrigsaures Kali. Das oxalsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2O_2C_2O_2$, bildet dünne, durchscheinende Tafeln, welche ziemlich beständig sind. Arsensäure in wässeriger Lösung bildet mit der Base eine rothe Flüssigkeit, aus der sich kleine Tafeln der Arsenverbindung absetzen.

β-Naphtylendiamin [1]).

Dasselbe wird, analog der α-Verbindung, durch Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf β-Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 170°) dargestellt. Es bildet feine, weisse Nadeln, ist jedoch schwerer krystallisirbar als die vorige Verbindung. Es schmilzt bei 66,5° und ist in höherer Temperatur flüchtig; sein Dampf hat einen dem α-Naphtylamin ähnlichen Geruch. In Wasser ist die Base leichter löslich, als die α-Verbindung, in Chloroform schwerer; sie ist ebenfalls leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung der Base giebt mit Bariumsuperoxyd und Salzsäure keine Farbenreaction. Salpetrigsaures Kali und Schwefelsäure erzeugen einen zinnoberrothen Niederschlag von Diazodiamidonaphtalin.

Jodwasserstoffsaures β-Naphtylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2J_2$, bildet weisse Krystalle, welche dem orthorhombischen System angehören. Das Salz ist sehr unbeständig; schon im trocknen Zustande nimmt es eine gelbe Farbe an, wird dann roth, endlich schwarz, und beim Erhitzen entweicht zunächst Jodwasserstoff, dann Jod. Durch mehrfaches Umkrystallisiren scheint ein jodwasserstoffärmeres Salz zu entstehen. Platin- und Silbersalze werden durch die Lösung reducirt. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Chlorbarium, oder des jodwasserstoffsauren mit rauchender Salzsäure dargestellt, ist ebenfalls krystallinisch und wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser zersetzt. Das Platindoppelsalz ist schwieriger, als das entsprechende α-Salz darzustellen. Das schwefelsaure

[1]) A. de Aguiar, Berl. chem. Ges. 3, 27; 7, 306.

Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2SO_2$, bildet kleine Krystalle, welche in Wasser löslich sind. Das oxalsaure Salz krystallisirt in schwer löslichen, weissen Blättchen. Wässerige Arsensäure löst die Base beim Erwärmen auf, aus dieser Lösung scheiden sich dünne, glänzende Blättchen des arsensauren Salzes ab.

γ-Naphtylendiamin [1]).

Die Base entsteht beim Kochen des aus Acetnitronaphtalid (Schmelzpunkt 171°) erhaltenen salzsauren Acetamidonaphtalids mit Kalilauge nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6(NH_2)\\CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\}NCl + 2KOH = \left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 + CH_3COOK$$
$$+ KCl + H_2O.$$

Sie wird ausserdem durch Reduction von α-Nitronaphtylamin mit Zinn und Salzsäure erhalten. Die freie Base ist ein harziger Körper. Die Salze krystallisiren gut. Durch Kochen ihrer Lösungen mit Oxydationsmitteln entsteht Naphtochinon, $C_{10}H_6(O_2)$, wodurch sich die Base bedeutend von den oben beschriebenen Naphtylendiaminen unterscheidet. Das salzsaure Salz wird durch Aufnehmen der Base mit verdünnter Salzsäure, Filtriren und Fällen mit concentrirter Säure gewonnen; es entsteht auch schon beim Eindampfen der sauren Lösung des Acetamidonaphtalids,

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_2H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}N_2HCl.$$

Das salpetersaure und schwefelsaure Salz lassen sich durch Behandlung der Base mit den entsprechenden Säuren darstellen. Sämmtliche Salze werden durch concentrirte Säure in kleinen weissen Blättchen gefällt.

Ein Naphtylendiamin [2]), von dem es unentschieden ist, ob es mit einem der beschriebenen identisch ist [3]), entsteht nach Perkin durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Amidoazonaphtalin, und zwar neben Naphtylamin, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6NH_2\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}N_2 + 4H = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\H_4\end{matrix}\right\}N_2.$$

Die Base, welche durch Kali oder Ammoniak aus dem salzsauren Salz abgeschieden werden wird, kann nur im Wasserstoffstrom destillirt werden und geht als hellgelbes, bald erstarrendes Oel über. Sie oxydirt

[1]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. **183**, 239. [2]) Perkin, Journ. of the chem. soc. (2) **3**, 173. Zeitschr. Chem. 1865, 558. [3]) Vergl. Berl. chem. Ges. **6**, 949.

sich sehr leicht. Die alkoholische Lösung giebt mit Schwefelkohlenstoff einen granatrothen, durchsichtigen, krystallinischen Körper. Eisenchlorid, doppeltchromsaures Kali, salpetrigsaures Kali und Blutlaugensalz geben mit den Salzlösungen eine prachtvoll grüne Färbung; in concentrirten Lösungen entsteht ein flockiger, grüner Niederschlag. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, ist in reinem Zustande weiss, jedoch meist durch Oxydation gefärbt. Das schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Salz krystallisiren ebenfalls.

Derivate der Naphtylendiamine.

Benzenylnaphtylendiamin[1]), Anhydrobenzoyldiamidonaphtalin, $\left.\begin{matrix}(C_{10}H_6)''\\(C_7H_5)'''\\H\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitrobenzonaphtolamid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6(NO_2)\\C_6H_5CO\\H\end{matrix}\right\} N$, in analoger Weise wie das Benzenylorthophenylendiamin (S. 253) aus Orthonitrobenzanilid:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6(NO_2)\\C_6H_5CO\\H\end{matrix}\right\} N + 6H = \left.\begin{matrix}(C_{10}H_6)''\\(C_7H_5)'''\\H\end{matrix}\right\} N_2 + 3H_2O.$$

Die Base bildet gelbe Krystalle, welche bei 210° schmelzen und beim Erhitzen flüchtig sind. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_7H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl$, schwer löslich in Wasser und Alkohol, bildet farblose, mikroskopische Nadeln. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_7H_5\\H_2\end{matrix}\right\} NONO_2$, krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 100° unter Abgabe von Salpetersäure trübe werden.

Diamidonaphtol, Oxynaphtylendiamin[2]),

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_5(OH)\\H_4\end{matrix}\right\} N_2 \text{ oder } C_{10}H_5OH \left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

Dieser Körper kann nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Säuren dargestellt werden, da er sich beim Abscheiden aus seinen Salzlösungen direct in Diimidonaphtol umsetzt.

1) Ebell, Berl. chem. Ges. 7, 1319.
2) Martius u. Griess, Ann. Chem. Pharm. 134, 375. Graebe u. Ludwig, ibid. 154, 303.

Das chlorwasserstoffsaure Diamidonaphtol-Zinnchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5(OH)\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \cdot SnCl_2 + H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$. Zu seiner Darstellung erwärmt man 1 Thl. Dinitronaphtol, 2 Thle. granulirtes Zinn und 7,5 Thle. concentrirter Salzsäure, bis lebhafte Einwirkung beginnt, lässt dieselbe ohne Wärmezufuhr zu Ende gehen, filtrirt die heisse Lösung und krystallisirt das in warzenförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Salz aus Wasser um. Dasselbe krystallisirt im monoklinen System; es ist in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger löslich; in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ist es fast unlöslich. Das salzsaure Diamidonaphtol lässt sich wegen seiner leichten Zersetzlichkeit aus dem Zinndoppelsalz nicht darstellen. Ausser dem beschriebenen Zinndoppelsalz existirt noch ein zweites von der Zusammsetzung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_5(OH)\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \cdot SnCl_2 + 4H_2O,$$

welches gewöhnlich bei der Reduction des salzsauren Diimidonaphtols mit Zinn und Salzsäure entsteht. Schwefelsaures Diamidonaphtol, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5(OH)\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2 + 2H_2O$. Zu seiner Darstellung wird die concentrirte Lösung des salzsauren Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten scheiden sich farblose, glasglänzende Nadeln aus, welche bei Luftausschluss zu trocknen sind, da sie in feuchtem Zustande bei dem geringsten Luftzutritt unter Oxydation roth gefärbt werden. Durch Eisenchlorid entsteht direct unter Rothfärbung die entsprechende Diimidonaphtolverbindung.

Diimidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)(N_2H_2)''$. Die Verbindung scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zu einer wässerigen Lösung ihres salzsauren Salzes in gelben, mikroskopischen Nadeln ab. Sie ist in Wasser fast unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol in erheblicher Menge auf und wird durch langsames Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in kleinen, aber deutlich ausgebildeten Krystallen erhalten. Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol wird das Diimidonaphtol zersetzt, indem ein Imid durch Sauerstoff substituirt wird und Oxiimidonaphtol entsteht:

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right> + H_2O = C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right>$$

Beim Erwärmen von Diimidonaphtol mit wässerigen Alkalien, oder beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht Oxynaphtochinon:

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right> + 2H_2O = C_6H_5(OH)(O_2)'' + 2NH_3.$$

Mit Säuren bildet das Diimidonaphtol Salze; es verbindet sich nur mit einem Molecül Salzsäure, spielt jedoch der Schwefelsäure gegenüber die Rolle einer zweisäurigen Base und verbindet sich mit einem Molecül derselben.

Salzsaures Diimidonaphtol. Zu seiner Darstellung wird die Lösung des salzsauren Diamidonaphtol-Zinnchlorürs durch metallisches Zink vom Zinn befreit und mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid versetzt, so lange ein Niederschlag von rothen Krystallen, dem salzsauren Diamidonaphtol, entsteht, welcher durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Das Salz krystallisirt in monoklinen Prismen, welche in durchfallendem Licht dunkelroth, in auffallendem prachtvoll grün metallisch glänzend erscheinen; es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, dagegen in starker Salzsäure fast unlöslich. Das Platindoppelsalz, $2[C_{10}H_5(OH)(NH)_2 \,.\, HCl] \,.\, PtCl_4$, ist eine in schönen rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Das schwefelsaure Salz,

$$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH\\NH\end{cases}\!\!> H_2SO_4,$$

bildet rothe, metallisch glänzende Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oximidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH\\O\end{cases}\!\!>$, dessen Entstehungsweise schon angeführt wurde, bildet gelblich rothe Nadeln. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in geringer Menge löslich in kochendem, leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt ein Theil in ziegelrothen Nadeln. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Oxynaphtochinon:

$$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH\\O\end{cases}\!\!> + H_2O = C_6H_5(OH)(O_2) + NH_3,$$

durch reducirende Substanzen (Zink, Zinn, Natriumamalgam in saurer Lösung) wird Dioxyamidonaphtalin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5(OH)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$, gebildet. Die freie Base ist nicht dargestellt. Das salzsaure Salz kann dagegen in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden, welche sehr leicht zersetzbar sind.

Trinaphtylendiamin[1]), $(C_{10}H_6)_3\} N_2$.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Naphtylamin auf Nitronaphtalin nach folgender Gleichung:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\} N\right) + C_{10}H_7NO_2 = (C_{10}H_6)_3\} N_2 + NH_3 + 2H_2O.$$

[1]) Salzmann u. Wichelhaus, Berl. chem. Ges. 9, 1107.

Die Bildungsweise ist also vollständig analog der Entstehung von Triphenylendiamin aus Anilin und Nitrobenzol.

Zur Darstellung erhitzt man gleiche Molecüle Naphtylamin, salzsaures Naphtylamin und Nitronaphtalin drei bis vier Stunden im geschlossenen Rohr auf 190 bis 220°, behandelt das zerkleinerte Product, einen violetten schwarzen Lack, mit Wasser, nach Zusatz von Kalilauge mit überhitztem Wasserdampf, um kleine Mengen Naphtylamin und Nitronaphtalin zu entfernen, löst in Alkohol und fällt die Base mit Wasser. Sie bildet ein amorphes blauschwarzes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, jedoch löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Benzol und zwar mit rother Farbe. Bei 180° beginnt sie sich zu zersetzen. Das salzsaure Salz, durch Einleiten von Salzsäure in die Chloroformlösung der Base dargestellt, bildet ein violettes, amorphes Pulver, welches leichter und mit schönerer Farbe, als die freie Base, in denselben Lösungsmitteln löslich ist.

Triamidonaphtalin[1], $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5\\H_6\end{matrix}\right\} N_3 = C_{10}H_5 \left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Wird die wässerige Lösung des jodwasserstoffsauren Triamidonaphtalins mit kaustischem Kali versetzt, so scheidet sich eine weisse, ölige, in Aether lösliche, schwach alkalisch reagirende und leicht oxydirbare Verbindung ab, welche wahrscheinlich die freie Base ist. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5\\H_9\end{matrix}\right\} N_3 J_3$, wird durch Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf Trinitronaphtalin (Schmelzpunkt 214°) dargestellt und scheidet sich aus der heissen Lösung in glänzenden, weissen, durchsichtigen Nadeln ab. Die Krystalle werden am Licht bald braun, im directen Sonnenlicht schwarz. Beim Erhitzen auf 170 bis 180° entweicht 1 Mol. Jodwasserstoff, höher erhitzt zersetzt sich das Salz vollständig unter Entwicklung von Jodwasserstoff und Jod. Die neutrale wässerige oder eine nur wenig freie Jodwasserstoffsäure enthaltende Lösung wird leicht oxydirt; ein Ueberschuss letzterer Säure verhindert die Oxydation. Salpetersaures Silber, essigsaures Blei und Platinchlorür werden durch die Lösung in der Wärme reducirt. Das schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_5\\H_6\end{matrix}\right\} N_3\ 2\,(SO_4H_2),$$

durch Behandlung der jodwasserstoffsauren Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure bei höchstens 60° dargestellt, krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, welche feucht oxydirt werden. Das salzsaure Salz ist ebenfalls krystallisirbar.

[1] Lautemann u. A. de Aguiar, Zeitschr. d. Chem. 1865, 355.

Tetramidonaphtalin[1]).

Dasselbe ist in freiem Zustande unbekannt. Die Jodverbindung, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_4 \\ H_{12} \end{matrix}\right\} N_4J_4$, entsteht durch Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf Tetranitronaphtalin. Sie bildet in Wasser und Alkohol lösliche, gelbliche, glänzende Krystallblättchen. Die Verbindung scheint in trocknem Zustande beständiger, als Triamidonaphtalin zu sein, sonst verhält sie sich demselben vollkommen analog.

1) Lautemann u. de Aguiar, Zeitschr. Chem. 1865, 355.

Azoverbindungen.

Der erste, schon lange bekannte Repräsentant dieser Körperklasse, das Azobenzol, von Mitscherlich[1]) 1834 entdeckt, hat seinen Namen nach der früher unrichtig angenommenen Molecularformel erhalten; dasselbe wurde als Benzol aufgefasst, in welchem ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Stickstoff vertreten war, C_6H_5N. Diese irrige Annahme wurde beseitigt, nachdem das Azoxybenzol, sowie das Hydrazobenzol untersucht worden waren, und nachdem P. W. Hofmann[2]) die Dampfdichte des Azobenzols als der verdoppelten Formel entsprechend gefunden hatte; das Studium einiger Substitutionsproducte bestätigte die Richtigkeit der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Die genannten Azobenzolverbindungen, das Azoxybenzol, Azobenzol und Hydrazobenzol, entstehen durch geeignete Reduction von Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, und zwar so, dass zwei Molecüle des letzteren an der Reaction theilnehmen, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix} + H_6 = 3\,H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2O}_{\text{Azoxybenzol.}}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix} + H_8 = 4\,H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Azobenzol.}}$$

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix} + H_{10} = 4\,H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2H_2}_{\text{Hydrazobenzol.}}$$

[1]) Pogg. Ann. **32**, 224. [2]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 365.

Geht die Reaction in Folge zu energischer Wirkung der angewandten Reductionsmittel weiter, so entsteht bekanntlich Anilin nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + H_6 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + 2\,H_2O.$$

Auch aus Anilin können auf umgekehrtem Wege, durch Einwirkung geeigneter Oxydationsmittel, Azo- und Azoxy-benzol erhalten werden. — Die Reduction von Nitroverbindungen bleibt die wichtigste Methode zur Darstellung der Azoderivate; zahlreiche Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe, sowie auch von Säuren sind auf diesem Wege erhalten worden.

Theoretisch interessant, auch zuweilen praktisch wichtig, sind die Bildungsweisen von Azoverbindungen aus den weiter unten beschriebenen Diazokörpern; der Zusammenhang, welcher zwischen beiden Körperklassen besteht, soll am Schlusse erörtert werden.

Den Azoverbindungen ist die Atomgruppe N_2 eigenthümlich. Aehnlich wie in dem Stickoxydul, N_2O, einer, wie bekannt, höchst beständigen Verbindung, von den zwei Stickstoffatomen nur zwei Affinitätseinheiten geäussert werden, scheint in dem sehr stabilen Azobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2$, sowie seinen Homologen, das Doppelatom N_2 eine analoge Function auszuüben. — Im Azoxy-, sowie Hydrazo-benzol sind in dem Complex N_2 zwei weitere Valenzen zum Vorschein gekommen, wie durch die Formeln:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2O \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2H_2$$

ausgedrückt wird.

Was die Bezeichnung der in diesem Capitel abzuhandelnden Körper betrifft, so wäre es zweckmässig, statt Azobenzol, Azoxybenzol und Hydrazobenzol die correcteren Namen: Azodiphenyl, Azoxy- und Hydrazo-diphenyl einzuführen; auch bei den homologen Azoverbindungen wäre eine entsprechende Aenderung geboten. Da jedoch die älteren Bezeichnungen sich allgemein eingebürgert haben, so sind die neuen bei den wichtigeren Körpern den bisher gebräuchlichen Namen beigefügt.

Substitutionsproducte der Azokörper sind in grosser Zahl dargestellt; im Allgemeinen lassen sich Chlor, Brom, Jod, die Radicale NO_2, NH_2, SO_2OH etc. leicht, wenn auch auf indirectem Wege, in die sogenannten aromatischen Radicale einführen.

Azoderivate des Benzols.

Von Azoverbindungen sind im ersten Bande dieses Lehrbuchs (S. 444 bis 447) Azoxybenzol und Azobenzol abgehandelt, auch sind einige Nitrosubstitutionsproducte derselben beschrieben worden. Durch zahlreiche neuere Untersuchungen sind die älteren Angaben wesentlich vervollständigt resp. berichtigt.

Azoxybenzol (Azoxybenzid) = Azoxydiphenyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}N_2O = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2O$.

Das von Zinin[1]) entdeckte Azoxybenzol krystallisirt in blassgelben, glänzenden, vierseitigen Nadeln, ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser gar nicht löslich; es schmilzt bei 36⁰ und ist nicht ohne Zersetzung destillirbar (s. weiter unten).

Die von Zinin angewandte Darstellungsweise, welche auf der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrobenzol beruht, ist in diesem Lehrbuch (I, 444) ausführlich beschrieben; als reducirendes Mittel wirkt bei dieser Reaction der Alkohol.

Rasenak[2]) empfiehlt eine geringe Modification dieses Verfahrens, indem er auf 2 Thle. Nitrobenzol 1 Thl. Natronhydrat und 5 bis 6 Thle. Alkohol anwendet; nach Abdestilliren des letzteren wird der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und mit Chlorwasser (zur Zerstörung der harzigen Nebenproducte) behandelt, und zuletzt mit Benzol das entstandene Azoxybenzol ausgezogen.

Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam[3]), welches auf Nitrobenzol in alkoholischer Lösung einwirkt, führt dasselbe leicht in Azoxybenzol über nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NO_2 + 6\,H = 3\,H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2O.$$

Beim Eintragen des Amalgams muss durch öfteren Zusatz von Essigsäure dafür gesorgt werden, dass immer eine schwach saure Reaction vorhanden ist. Auch muss ein Ueberschuss des Amalgams vermieden werden, da die Reduction leicht bis zur Bildung von Azobenzol und Hydrazobenzol weiter geht. Nach Verjagen des Alkohols und des unzersetzten Nitrobenzols im Dampfstrom wird die zurückbleibende ölige Masse durch Umkrystallisiren gereinigt.

Durch geeignete Oxydationsmittel wird Azoxybenzol aus Anilin, sowie aus dem weiter unten beschriebenen Azobenzol erhalten; so entsteht durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf salzsaures Anilin neben Azobenzol Azoxybenzol[4]), sowie dieses durch Erhitzen von Azobenzol[5]) mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig auf 150⁰ gebildet wird.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **85**, 328 und **114**, 217. [2]) Jahresber. d. Chem. 1872, 667. [3]) Alexeyeff, Jahresber. d. Chem. 1864, 525. Zeitschr. f. Chem. 1867, 33. [4]) Glaser, Zeitschr. Chem. 1866, 308. [5]) Petriew, Berl. chem. Ges. **6**, 557.

Umwandlungen des Azoxybenzols; Substitutionsproducte desselben.

Bei der trocknen Destillation des Azoxybenzols bildet sich zuerst Anilin, dann geht Azobenzol über. — Kalilauge, Ammoniak, verdünnte Säuren sind ohne Wirkung auf Azoxybenzol. Reducirende Mittel (z. B. Natriumamalgam) bewirken die Bildung von Hydrazobenzol; dieses geht unter Umständen in das isomere Benzidin (vergl. S. 307) über (z. B. bei Einwirkung von Salzsäure bei 100 bis 115°, von Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur). Durch Erhitzen von Azoxybenzol mit wässeriger Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr entsteht α-Dibromanilin[1]) (Schmelzpunkt 79 bis 80°), nach Werigo[2]) die Verbindung $C_{12}H_{12}N_2Br_4$.

Durch Fünffach-Chlorphosphor wird aus Azoxybenzol Azobenzol erzeugt unter Bildung von Phosphoroxychlorid. — Phosphorbromid, PBr_5, mit einer ätherischen Lösung von Azoxybenzol zusammengebracht, bewirkt die Bildung einer unbeständigen Bromverbindung, ($C_{12}H_{10}N_2Br_3$?), aus welcher durch salpetersaures Silber unter Ausscheidung von Bromsilber Azobenzol entsteht.

Chlor selbst scheint ohne Wirkung zu sein, dagegen hat man aus zwei isomeren Chlornitrobenzolen, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}\right.$, durch Reduction Chlorsubstitutionsproducte des Azoxybenzols dargestellt.

Paradichlorazoxybenzol[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}N_2O$, ist aus dem Chlornitrobenzol (vom Schmelzpunkt 83°) sowohl durch Einwirkung von alkoholischem Kali, als von Natrium, in haarfeinen, blassgelben Nadeln erhalten worden; es schmilzt bei 155 bis 156°, ist sublimirbar, in Wasser vollkommen unlöslich.

Das isomere Metadichlorazoxybenzol[4]) wird durch Kochen von 5 Thln. Metachlornitrobenzol (Schmelzpunkt 44,4°) mit 4 Thln. Kalihydrat und 25 Thln. Alkohol dargestellt; nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bildet es glänzende, gelbe Nadeln, welche bei 97° schmelzen, bei 180° sublimiren.

Tetrachlorazoxybenzol[5]), $(C_6H_3Cl_2)_2N_2O$, aus Dichlornitrobenzol, $C_6H_3Cl_2NO_2$, durch alkoholische Kalilauge erhalten, bildet kleine, hellgelbe Nadeln, welche bei 141,5° schmelzen.

[1]) Sendzink, Jahresber. d. Chem. 1870, 779. [2]) Zeitschr. Chem. 1868, 210. [3]) Heumann, Berl. Ber. 5, 910; Hofmann und Geyger, daselbst 915. [4]) Laubenheimer, Berl. Ber. 8, 1623. [5]) Daselbst, 7, 1600 und 8, 1627.

Paradibromazoxybenzol[1], $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\} N_2O$, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt 126⁰) erhalten, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche bei 172⁰ (175⁰, Werigo) schmelzen.

Metadibromazoxybenzol[2], $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\} N_2O$, aus Metabromnitrobenzol (Schmelzpunkt 56⁰), durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhalten, bildet hellgelbe, bei 111 bis 111,5⁰ schmelzende Prismen, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, leicht in heissem, in Aether und Benzol löslich.

Metadijodazoxybenzol[3], $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_6H_4J\end{matrix}\right\} N_2O$, aus Metajodnitrobenzol (Schmelzpunkt 56⁰) durch Erhitzen mit alkoholischem Kali dargestellt, krystallisirt in gelben Nadeln.

Paradijodazoxybenzol, isomer dem vorigen, wird aus dem Parajodnitrobenzol in hellgelben, bei 199⁰ schmelzenden Platten erhalten.

Nitroderivate des Azoxybenzols. Durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Azoxybenzol bilden sich zwei isomere Mononitroazoxybenzole[4], $= \left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2O$, von denen das eine sehr schwer in Alkohol und Aether löslich ist, das andere, Isonitroazoxybenzol, in beiden Mitteln sich leicht löst. Auf dies Verhalten gründet sich die Trennung beider Verbindungen; zur Darstellung erwärmt man 1 Thl. Azoxybenzol mit 5 Thln. Salpetersäure von 1,45 specif. Gew. bis zum Eintritt der Reaction, welche durch Abkühlen zu mässigen ist; nach dem Auswaschen des Products mit Wasser wird der Rückstand mit Alkohol behandelt.

Das schwerlösliche Nitroazoxybenzol fällt aus seiner heissen alkoholischen Lösung in gelben krystallinischen Flocken aus; Salpetersäure, welche es leichter löst, setzt es in Nadeln ab, welche bei 153⁰ schmelzen.

Isonitroazoxybenzol, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, krystallisirt in gelben Tafeln oder Prismen; aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung scheidet es sich als erstarrendes Oel ab; es schmilzt bei 49⁰ und erleidet, höher erhitzt, Zersetzung unter schwacher Verpuffung.

Nitrodichlorazoxybenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClNO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\} N_2O$, ist durch Auflösen des oben beschriebenen Paradichlorazoxybenzols in warmer rau-

[1]) Hofmann u. Geyger, a. a. O. [2]) Gabriel, Berl. chem. Ges. **9**, 1405. [3]) Gabriel, a. a. O. 1410. [4]) Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. **75**, 71; Zinin, daselbst **114**, 217.

chender Salpetersäure dargestellt und bildet kleine, bei 134° schmelzende Nadeln.

Trinitroazoxybenzol[1]), $C_{12}\left.\begin{matrix}H_7\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}N_2O$, durch Einwirkung eines Gemenges von 2 Thln. concentrirtester Salpetersäure und 1 Thl. englischer Schwefelsäure auf Azoxybenzol erhalten, krystallisirt aus einer Lösung von mässig concentrirter Salpetersäure in gelben, bei 152° schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol und Aether schwer, in Benzol leicht löslich sind. Dieselbe Verbindung entsteht neben Trinitroazobenzol beim Erhitzen von Azobenzol mit möglichst starker Salpetersäure[2]). Durch Einwirkung von Chromsäure (in Eisessig gelöst) bei 180° werden Oxyverbindungen erhalten, und zwar Oxytrinitroazoxybenzol, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\OH\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}N_2O$, in feinen Nadeln, bei längerer Einwirkung:

Dioxytrinitroazoxybenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\(OH)_2\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}N_2O$, welches explosive, bei 52° schmelzende Krystalle bildet.

Tetranitroazoxybenzol[3]), $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\(NO_2)_4\end{matrix}\right\}N_2O$, soll sich durch Oxydation von Sulfocarbanilid, $CS(NHC_6H_5)_2$, mit rauchender Salpetersäure bilden.

Amidoazoxybenzol[4]), $\left.\begin{matrix}C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2O$, entsteht leicht durch Reduction des schwer löslichen Nitroazoxybenzols (s. vor. S.) mittelst alkoholischen Schwefelammoniums neben dem weiter unten beschriebenen Amidoazobenzol. Die salzsauren Verbindungen beider Basen lassen sich durch Alkohol, in welchem das salzsaure Amidoazobenzol schwerer löslich ist, trennen. Die Base, welche einsäurig ist, bildet rhombische, bei 138,5° schmelzende Tafeln, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird das Amidoazoxybenzol (wie auch das Amidoazobenzol) zu Anilin und β-Phenylendiamin (s. S. 253) reducirt.

Tetramethyldiamidoazoxybenzol[5]), $\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\right)_2N_2O$, ein Substitutionsproduct des für sich nicht bekannten Diamidoazoxybenzols, krystallisirt aus Alkohol in braunen, stark glänzenden Nadeln, ist in

1) G. A. Schmidt, Jahresber. d. Chem. 1869, 421. 2) Petriew, Berl. Ber. 6, 557. 3) Fleischer, Berl. Ber. 9, 992. 4) G. A. Schmidt, Zeitschr. Chem. 1869, 417. 5) Schraube, Berl Ber. 8, 619.

Wasser und Aether schwer, in Alkohol, namentlich Chloroform, leicht löslich. Dasselbe entsteht durch gelindes Erwärmen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO) \\ (CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} NCl$, mit einem Ueberschuss alkoholischen Kalis; es hat den Charakter einer zweisäurigen Base. Durch Zinn und Salzsäure wird der Körper zu Dimethylphenylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (vergl. S. 258), reducirt.

Azobenzol (Azobenzid) = Azodiphenyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2$.

Das von Mitscherlich [1]) entdeckte Azobenzol bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbrothe Blättchen oder Tafeln, welche bei 66,5° schmelzen, bei 293° unzersetzt sieden, in Wasser kaum, in Alkohol oder Aether leicht löslich sind.

Die ältere Darstellungsmethode, Destillation von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali, ist schon beschrieben (dies Lehrb. I, 446); das zuerst gebildete Azoxybenzol wird weiter reducirt; das rothbraun gefärbte Destillat wird zur Entfernung des beigemengten Anilins mit Schwefelsäure behandelt. Auch durch Einwirkung von festem Kalihydrat auf Nitrobenzol kann Azobenzol in geringer Menge gewonnen werden; wie bei Gegenwart von Alkohol dieser reducirend wirkt, so in diesem Falle ein Theil des Nitrobenzols.

Sehr zweckmässig wendet man zur Reduction des Nitrobenzols Natriumamalgam [2]) an, welches man in die Lösung des ersteren in wasserhaltigem Aether einträgt; man erhält so 80 Proc. der theoretischen Ausbeute an Azobenzol. — Auch bei Reduction des Nitrobenzols mit Essigsäure und der dreifachen Menge Eisenfeile [3]) entsteht neben Anilin Azobenzol (etwa $^1/_3$ des angewandten Nitrobenzols). — Dass Azobenzol durch Oxydation von salzsaurem Anilin mit übermangansaurem Kali entsteht, wurde oben (S. 369) erwähnt.

Azoxybenzol, liefert, vorsichtig erhitzt, bei der trocknen Destillation Azobenzol (am besten mengt man dasselbe mit dem doppelten Gewicht Kochsalz).

Azobenzol bildet sich ferner durch Einwirkung von essigsaurem Anilin auf Nitrosobenzol [4]) nach der Gleichung:

[1]) Pogg. Ann. 32, 224 und Ann. Chem. Pharm. 12, 311. [2]) Rasenak, Berl. Ber. 5, 364. Alexeyeff u. Werigo bedienen sich einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzol. [3]) Vergl. dies Lehrb. I, 1048. [4]) Baeyer, Berl. Ber 7, 1638.

$$C_6H_5(NO) + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2.$$

Auch ist Azobenzol bei der Reaction von Natrium auf in Aether gelöstes Parabromanilin erhalten worden [1]). Jedenfalls hat sich zuerst Hydrazobenzol gebildet, welches durch Oxydation in Azobenzol umgewandelt ist:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2\,Na = 2\,NaBr + (C_6H_5)_2N_2H_2.$$

Umwandlungen und Substitutionsproducte des Azobenzols.

Wird Azobenzol rasch erhitzt, so zerfällt es in Blausäure, Anilin, Benzol, Diphenyl und Azophenylen (s. dieses), während Kohle zurückbleibt. — Reducirende Mittel (z. B. Natriumamalgam, Schwefelammonium, Zinkstaub in alkalischer Lösung etc.) führen dasselbe in Hydrazobenzol über (s. weiter unten); bei Anwendung von schwefliger Säure (in alkoholischer Lösung) entsteht das isomere Benzidin (vergl. S. 307 ff.).

Durch Einwirkung von Brom bilden sich Additionsproducte (Werigo [2]); die Verbindung $C_{12}H_{10}N_2Br_2$ krystallisirt in goldgelben, bei 205^0 schmelzenden, sublimirbaren Nadeln, welche in Alkohol, sowie Aether schwer löslich sind. Das Azobenzol soll nach Werigo 6 Atome Brom aufnehmen können.

Dasselbe bildet mit Benzol eine lockere Verbindung [3]) $C_{12}H_{10}N_2 . C_6H_6$, welche sich aus einer Lösung des Azobenzols in Benzol in schiefen, rhombischen Prismen ausscheidet, bei 38^0 schmilzt und an der Luft Benzol verliert (Toluol vereinigt sich nicht mit Azobenzol).

Von den Substitutionsproducten des Azobenzols sind folgende hier aufzuführen:

Paradichlorazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht durch Destillation des Paradichlorazoxybenzols (S. 370) mit alkoholischem Kali und krystallisirt in gelben, bei 184^0 schmelzenden Nadeln.

Paradibromazobenzol [4]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}N_2$, durch directe Einwirkung von Brom auf Azobenzol, oder durch Reduction von Nitrobrombenzol (Schmelzpunkt 125^0) mittelst alkoholischen Kalis erhalten, krystallisirt (aus Benzol) in gelben, bei 205^0 schmelzenden Nadeln; es ist in Alkohol und Aether schwer löslich, es sublimirt unzersetzt. Durch

1) Anschütz u. Schultz, Berl. Ber. 9, 1398. 2) Ann. Chem. Pharm. 135, 176 und 165, 189 ff. 3) G. A. Schmidt, Berl. Ber. 5, 1106. 4) Werigo, Ann. Chem. Pharm. 165, 189.

Schwefelammonium erhält man das Paradibromhydrazobenzol, durch rauchende Schwefelsäure die Sulfonsäure, $(C_{12}H_7Br_2N_2)SO_2OH$, durch starke Salpetersäure Nitrosubstitutionsproducte.

Tetrabromazobenzol[1]), $C_{12}H_6Br_4N_2$, krystallisirt aus Benzol in seideglänzenden, bei etwa 320° schmelzenden Nadeln, ist schwer in Alkohol und Aether löslich; es entsteht durch Einwirkung von Brom auf eine heisse Lösung von Azobenzol in Alkohol.

Wird dieses mit überschüssigem Brom unter Zusatz von Jod im geschlossenen Rohr stark (zuletzt auf 350°) erhitzt, so ist das Endproduct Perbrombenzol; die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2N_2 + 11\,Br_2 = 2\,C_6Br_6 + 10\,HBr + N_2.$$

Ganz entsprechend bildet sich durch starkes Erhitzen von Azobenzol mit Chlorjod Perchlorbenzol, C_6Cl_6, unter Ausscheidung des Stickstoffs.

Metadibromazobenzol[2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht aus dem S. 381 beschriebenen Metadibromhydrazobenzol durch Erwärmen mit Eisenchloridlösung und krystallisirt in feinen, bei 125,5° schmelzenden Nadeln.

Metadijodazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_6H_4J\end{matrix}\right\}N_2$, auf ganz entsprechende Weise aus dem Metadijodhydrazobenzol (S. 381) dargestellt, bildet orangerothe, bei 150° schmelzende Nadeln.

Paradijodazobenzol[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_6H_4J\end{matrix}\right\}N_2$, aus dem Paradijodhydrazobenzol (s. S. 381), durch Behandeln mit Eisenchlorid gewonnen, bildet röthliche Schuppen vom Schmelzpunkt 237°.

Mono- und Di-Nitroazobenzol bilden sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Azobenzol. Darstellung und Eigenschaften beider Verbindungen sind schon beschrieben (dies Lehrb. I, 446, 447).

Das durch Erwärmen mit stärkster Salpetersäure aus Azobenzol entstehende Trinitroazobenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_7\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}N_2$ (vergl. S. 372), bildet bei 112° schmelzende Nadeln.

Amidoazobenzol (Amidodiphenylimid), $\left.\begin{matrix}C_6\begin{cases}H_4\\NH_2\end{cases}\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$, ist früher häufig beobachtet worden, ohne dass seine Zusammensetzung und Constitution richtig erkannt wurden. Mehrere Farbenreactionen[4]) des

[1]) Werigo, a. a. O. S. 200. [2]) Gabriel, Berl. chem. Ges. 9, 1407. [3]) Gabriel, Berl. Ber. 9, 1409. [4]) Vergl. Griess u. Martius, Zeitschr. f. Chem. 1866, 132. Amidoazobenzol ist die Base des Anilingelbs.

Anilins bei Einwirkung oxydirender Mittel (salpetrige Säure, Antimonsäure etc.) beruhen auf Bildung des Amidoazobenzols, während man früher die Entstehung von Rosanilin vermuthete. Theoretisch interessant ist die Bildungsweise dieses Körpers aus dem isomeren Diazoamidobenzol [1]. Die Identität der auf diesem Wege erhaltenen Verbindung mit der durch Reduction des Nitroazobenzols dargestellten, ist neuerdings [2] festgestellt worden.

Das Amidoazobenzol krystallisirt aus Alkohol in gelben rhombischen Nadeln, welche in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind; sie schmelzen bei 127,5° und sind unzersetzt flüchtig.

Zur Darstellung des Amidoazobenzols empfiehlt es sich, von Diazobenzolverbindungen auszugehen:

Man lässt nach Kekulé reines Diazoamidobenzol (über dessen Darstellung s. Diazoverbindungen) in alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ bis $^1/_2$ seines Gewichts salzsauren Anilins zwei bis drei Tage stehen; aus der braun gewordenen Lösung fällt Wasser mehr oder weniger reines Amidoazobenzol, welches am besten durch Kochen mit Salzsäure von anhaftendem Diazoamidobenzol befreit wird. Das so erhaltene, in violettblauen Nadeln krystallisirende, salzsaure Amidoazobenzol, $\left.\begin{matrix} C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NH_2 \end{matrix}\right. \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2 \,.\, HCl$, wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure in Lösung durch Ammoniak zersetzt, die ausgefällte Base endlich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (oder auch durch Destillation) gereinigt.

Man kann auch Amidoazobenzol durch Einwirkung von schwefelsaurem Diazobenzol auf salzsaures Anilin in alkoholischer Lösung, ferner durch Einleiten von salpetriger Säure in eine erwärmte Lösung von Anilin in Alkohol erhalten. — Alle diese Methoden beruhen auf der interessanten Umwandlung des Diazoamidobenzols,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N \end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right.,$$

in das isomere Amidoazobenzol, $\left.\begin{matrix} C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NH_2 \end{matrix}\right. \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2$ (über diese Umlagerung s. Diazoamidobenzol).

Zu erwähnen ist hier die Entstehung von Amidoazobenzol aus dem weiter unten beschriebenen Diazobenzoldimethylamid [3]) durch Einwirkung von salzsaurem Anilin nach der Gleichung:

[1]) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1866, 691; s. auch weiter unten Diazoamidobenzol. [2]) G. Schmidt, Berl. Ber. 5, 480. [3]) Baeyer u. Jäger, Berl. Ber. 8, 151.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}NCl.$$

Von anderen Bildungsweisen des Amidoazobenzols, welche sich nicht zur Darstellung eignen, seien noch einige erwähnt: Durch allmälige Einwirkung von Bromdampf auf Anilin [1]) entsteht neben Brom- und Dibrom-Anilin bromwasserstoffsaures Amidoazobenzol.

Durch Reduction des Nitroazobenzols mittelst Schwefelammonium wird, wie schon erwähnt, Amidoazobenzol gebildet, welches auch neben Amidoazoxybenzol durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitroazoxybenzol entsteht (s. S. 372).

Das Amidoazobenzol ist eine schwache einsäurige Base, deren Salze durch Kochen mit Wasser zerlegt werden. Sie sind meist roth oder violett gefärbt, in sauren Lösungen intensiv roth. Die Salze sind in Wasser schwer löslich; das salzsaure (s. oben) ist besonders charakteristisch.

Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure zerfällt die Base in Anilin und β-Phenylendiamin (S. 253):

$$\left.\begin{matrix}C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2 + 4\,H = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2.$$

Bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure liefert das Amidoazobenzol Chinon, $C_6H_4O_2$.

Durch Erhitzen gleicher Molecüle salzsauren Amidoazobenzols und salzsauren Anilins mit dem doppelten Gewicht Alkohol auf 160° entsteht das salzsaure Salz einer Base, $C_{18}H_{15}N_3$, Azodiphenylblau [2]) genannt, nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = H_3N + C_{18}H_{15}N_3.$$

Das als Diamidoazobenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_8\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\}N_2$, früher aufgefasste Diphenin besitzt nach J. Lermontoff die Formel $C_{12}H_{14}N_4$ und ist unter den Derivaten des Hydrazobenzols beschrieben [3]) (s. S. 382).

Triamidoazobenzol [4]), $C_{12}\left.\begin{matrix}H_7\\(NH_2)_3\end{matrix}\right\}N_2$, ist in dem als Phenylenbraun (vergl. S. 256) in den Handel gebrachten Farbstoff (durch Zersetzung von salzsaurem Metaphenylendiamin mit salpetrigsaurem Kali dar-

[1]) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1866, 689. [2]) Hofmann u. Geyger, Berl. Ber. 5, 472. Vergl. auch S. 259. [3]) Während des Druckes erschien eine Abhandlung A. W. Hofmann's (Berl. chem. Ges. 10, 213), in welcher er zeigt, dass der als Chrysoidin in den Handel gebrachte Farbstoff salzsaures Diamidoazobenzol ist. [4]) Caro u. Griess, Zeitschr. f. Chem. 1867, 278.

gestellt) neben zwei anderen Basen enthalten. Durch Auskochen des mit Salzsäure behandelten, dann mit Ammoniak ausgefällten Farbstoffs mit Wasser erhält man in Lösung diese Base, welche aus Alkohol in gelbbraunen, bei 137⁰ schmelzenden Blättchen krystallisirt. Die Entstehung des Körpers kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$\underbrace{2\left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Phenylendiamin.}} + HNO_2 = 2H_2O + C_{12}\left.\begin{matrix}H_7\\(NH_2)_3\end{matrix}\right\}N_2$$

Das Triamidoazobenzol ist eine zweisäurige Base.

Als Oxyazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$, ist das zuerst von Griess [1]) aus salpetersaurem Diazobenzol dargestellte Phenoldiazobenzol (s. dieses) zu betrachten. Dasselbe krystallisirt in kleinen, rhombischen, bei 148⁰ schmelzenden Prismen. Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung [2]) von salpetersaurem Diazobenzol auf eine wässerige Lösung von Phenolkalium nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NONO_2 + C_6H_5OK = KONO_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2.$$

Ferner erhält man Oxyazobenzol als Product einer complicirten Reaction von essigsaurem Anilin auf Nitrosophenol [3]), $C_6\left.\begin{matrix}H_4\\NO\end{matrix}\right\}OH$. Erwärmt man dieses mit einem Ueberschuss des ersteren, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel; nach dem Auswaschen der erstarrten Masse mit Wasser zieht man durch heisses verdünntes Ammoniak das Oxyazobenzol aus und fällt dasselbe aus der Lösung durch Essigsäure. Die Bildung des Körpers erklärt sich aus folgender Gleichung:

$$C_6\left.\begin{matrix}H_4\\NO\end{matrix}\right\}OH + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2.$$

Neben dieser Reaction vollziehen sich noch andere Processe; es entsteht u. a. das Azophenin, $C_{36}H_{29}N_5O$.

Das Oxyazobenzol ist sehr beständig; es besitzt die Eigenschaften einer einbasischen Säure. Die Silberverbindung, $\left.\begin{matrix}C_6\begin{cases}H_4\\OAg\end{cases}\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung des Oxyazobenzols mit salpetersaurem Silber als gelber oder scharlachrother amorpher Niederschlag; die Bleiverbindung ist gelb und amorph.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 84. [2]) Kekulé u. Hidegh, Berl. Ber. **3**, 233. [3]) C. Kimich, Berl. Ber. **8**, 1026.

Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Oxyazobenzol entsteht die Sulfonsäure: $\left(C_{12}\left.\begin{matrix}H_8\\OH\end{matrix}\right\} N_2\right) SO_2OH$. Wäre das Oxyazobenzol, wie Griess annimmt, Phenoldiazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOC_6H_5$, so würde dasselbe sicherlich bei dieser Reaction unter Entwickelung von Stickstoff zerfallen.

Dioxyazobenzol [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_3(OH)_2\end{matrix}\right\} N_2$, wird erhalten durch Vermischen einer verdünnten, wässerigen Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit überschüssigem Resorcin und Kalilauge; durch Zusatz von Salzsäure entsteht ein schön rother Niederschlag von obiger Zusammensetzung; aus Aether krystallisirt er in rothen Nadeln. Die Bildung des Dioxyazobenzols ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N(ONO_2) + C_6H_4(OH)_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_3(OH)_2\end{matrix}\right\} N_2 + HONO_2.$$

Azobenzolsulfonsäure [2]), $C_{12}H_9N_2SO_2OH$, krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in orangerothen Blättern, welche in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind. Zur Darstellung wird 1 Thl. Azobenzol mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure bei 130° erhitzt, sodann nach Zufügen des doppelten Volumen Wasser die ausgeschiedene Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dieselbe ist einbasisch und bildet gut krystallisirende Salze. Durch Schmelzen des Kalisalzes mit überschüssigem Alkali entsteht nach Griess Phenoldiazobenzol; gerade diese Reaction spricht dafür, dass letzteres als Oxyazobenzol aufzufassen ist.

Durch Einwirkung von Schwefelammonium auf das Ammoniaksalz der Säure entsteht schliesslich Benzidinsulfonsäure, $C_{12}H_7(NH_2)_2SO_2OH$, vorübergehend bildet sich wahrscheinlich die isomere Hydrazobenzolsulfonsäure.

Hydrazobenzol = Hydrazodiphenyl, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2H_2$.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Azoxy- und dem Azo-benzol durch Einwirkung reducirender Mittel (Natriumamalgam, Schwefelammonium) ist schon oben (S. 369 und 370) erwähnt. Die grosse Leichtigkeit, mit der Hydrazobenzol in das isomere Benzidin (s. S. 307 ff.) umgewandelt wird, war die Ursache, dass ersteres längere Zeit übersehen wurde [3]).

Das Hydrazobenzol bildet Tafeln, welche bei 131° schmelzen, in

[1]) Baeyer u. Jäger, Berl. Ber. **8**, 151. [2]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **131**, 89; vergl. auch Skandarow, Berl. Ber. **3**, 873. [3]) Vergl. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1863, 424.

Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind; es hat einen campherartigen Geruch. — Zur Darstellung leitet man in eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung von Azobenzol Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit nach Abscheidung von Schwefel farblos geworden ist; aus dieser wird durch Wasser das Hydrazobenzol ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt[1]).

Umwandlungen, Substitutionsproducte des Hydrazobenzols.

Die interessante Umlagerung des Hydrazobenzols, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2H_2$, in das isomere Benzidin, welches als Diamidodiphenyl, $\left\{\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}\right.$, aufzufassen ist, erfolgt besonders leicht, wenn Mineralsäuren, selbst in starker Verdünnung, auf Hydrazobenzol einwirken. Während dieses keine basischen Eigenschaften besitzt, ist das Benzidin eine starke zweisäurige Base. Daher löst sich ersteres in verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure etc. auf, indem sich durch Umlagerung Benzidinsalze bilden, während dasselbe in verdünnter Essigsäure so gut wie unlöslich ist. Die verschiedene Natur beider isomerer Körper ist höchst bemerkenswerth.

Hydrazobenzol wird sehr leicht durch Oxydation in Azobenzol übergeführt, aus welchem es durch Anlagerung von Wasserstoff entstanden ist. Chlor, Brom, chromsaures Kali etc. bewirken diese Oxydation sehr schnell, allmälig erfolgt dieselbe bei Berührung des Hydrazobenzols mit Alkohol und Luft. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazobenzol in alkoholischer Lösung[2]) entstehen zuerst gelbe Nadeln, wahrscheinlich die Nitrosoverbindung $(C_6H_5)_2N_2(NO)_2$ nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2N_2H_2 + N_2O_3 = H_2O + (C_6H_5)_2N_2(NO)_2.$$

Dieser sehr unbeständige Körper zerfällt sehr leicht in Stickoxyd und Azobenzol.

Destillirt man Hydrazobenzol für sich, so zerfällt es nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5)_2N_2H_2 = (C_6H_5)_2N_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

in Azobenzol und Anilin.

Mit Reductionsmitteln (alkoholischer Kalilauge, Natriumamalgam und Alkohol) erhitzt, wird das Hydrazobenzol grösstentheils in Anilin übergeführt nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2N_2H_2 + H_2 = 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

[1]) Erwähnt sei, dass bei Oxydation von salzsaurem Anilin mittelst übermangansaurem Kali sich auch Hydrazobenzol bildet (Glaser). [2]) Baeyer, Berl. Ber. 2, 682.

Substitutionsproducte des Hydrazobenzols sind nicht direct aus diesem darzustellen.

Paradichlorhydrazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}N_2H_2$, ist aus dem Paradichlorazoxybenzol (S. 370) durch Erhitzen mit Schwefelammonium dargestellt worden; es krystallisirt in wasserhellen, bei 122° schmelzenden Krystallen, welche in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich löslich sind. An der Luft geht dasselbe in Dichlorazobenzol (s. S. 374) über.

Das isomere Metadichlorhydrazobenzol ist auf analoge Weise aus dem Metadichlorazoxybenzol (S. 370) erhalten und bildet glänzende, bei 94° schmelzende Krystalle, deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid Metadichlorazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}N_2$ (bei 101° schmelzende Nadeln), liefert. Analog dem Hydrazobenzol geht obige Verbindung mit Säuren leicht in Dichlorbenzidin über.

Metadibromhydrazobenzol [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}N_2H_2$, aus Metadibromazoxybenzol (S. 371) durch Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung entstehend, bildet schwach röthlich gefärbte Prismen (Schmelzpunkt 107 bis 109°).

Die isomere Paraverbindung [2]) schmilzt bei 130°; sie scheint trimorph zu sein.

Paradijodhydrazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_6H_4J\end{matrix}\right\}N_2H_2$, in gleicher Weise aus Paradijodazoxybenzol (S. 371) dargestellt, krystallisirt in glatten Nadeln, schmilzt nicht ohne Zersetzung.

Metadijodhydrazobenzol, der vorigen Verbindung isomer, bildet kuglige Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 89 bis 90°.

Dinitrohydrazobenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_8\\(NO_2)_2\end{matrix}\right\}N_2H_2$, entsteht durch Behandeln des Dinitroazobenzols (s. S. 375) mit kaltem Schwefelammonium [3]); es bildet gelbe, bei 220° schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in Dinitroazobenzol und Nitranilin [4]) vom Schmelzpunkt 110° nach der Gleichung:

$$2\,C_{12}\left.\begin{matrix}H_8\\(NO_2)_2\end{matrix}\right\}N_2H_2 = C_{12}\left.\begin{matrix}H_8\\(NO_2)_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Durch Einwirkung einer siedenden Lösung von Schwefelammonium in Alkohol auf Dinitroazobenzol entsteht durch Umwandlung der Nitro-

1) Gabriel, Berl. chem. Ges. 9, 1406. 2) Werigo, Ann. Chem. Pharm. **165**, 193. 3) J. Lermontoff, Berl. Ber. 5, 231. 4) Vergl. dies Lehrb. III, 1, 154.

in die Amido-Gruppen und durch Anlagerung von Wasserstoff: Diphenin, $C_{12}H_{14}N_4$, welches nach J. Lermontoff (a. a. O.) nicht als Diamidoazobenzol [1]), sondern als ein Diamidohydrazobenzol,

$$C_{12}\left.\begin{matrix}H_8\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\} N_2H_2,$$

aufzufassen ist.

Das Diphenin ist eine zweisäurige Base. Um dasselbe darzustellen, wird nach beendigter Einwirkung des Schwefelammoniums ein Theil des Alkohols abdestillirt, nach dem Zusatz von Wasser und Salzsäure heiss filtrirt und dann durch Ammoniak die Base krystallinisch gefällt. Das in kaltem Wasser unlösliche saure schwefelsaure Salz kann zur weiteren Reinigung dienen, indem es in heisser Salzsäure gelöst und durch Ammoniak zersetzt wird.

Durch anhaltendes Erhitzen mit Schwefelammonium oder anderen Reductionsmitteln geht das Diphenin in Para-Phenylendiamin über:

$$C_{12}\left.\begin{matrix}H_8\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\} N_2H_2 + H_2 = 2\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right\} N_2.$$

Wird das Diphenin mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, so entsteht Chinon, $C_6H_4O_2$.

Ein dem Diphenin isomeres Diamidohydrazobenzol, auch Hydrazoanilin [2]) genannt, ist durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Metanitroanilin (Schmelzpunkt 110°; s. S. 154) erhalten worden nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + 10H = 4H_2O + C_{12}H_{14}N_4.$$

Das nach Beendigung der Reaction durch Wasser ausgefällte, aus Alkohol umkrystallisirte Diamidohydrazobenzol ist eine zweisäurige Base, welche in goldgelben, bei 140° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln krystallisirt; in Wasser ist dasselbe nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Die in Alkohol schwer löslichen Salze werden durch Zusatz der betreffenden Säuren zu der alkoholischen Lösung der Base leicht gewonnen. Das salzsaure, $C_{12}H_{14}N_4 . 2HCl$, bildet goldglänzende Blättchen, das salpetersaure, sowie schwefelsaure sind gelbe krystallinische Niederschläge.

Aus den beiden anderen Nitroanilinen konnten bisher keine Hydrazoverbindungen dargestellt werden.

[1]) Nach Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. **75**, 74; s. auch Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1863, 423. [2]) Haarhaus, Ann. Chem. Pharm. **135**, 162.

Azoderivate des Phenols, C_6H_5OH.

Die Versuche, aus den bekannten drei Nitrophenolen von der Zusammensetzung $C_6 \left.\begin{matrix} H_4 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} OH$ durch Reduction Azoverbindungen darzustellen, führen zu keinem Resultat; ebensowenig sind solche Körper durch geeignete Oxydation der Amidophenole, $\left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, gewonnen worden. Es ist kaum zu bezweifeln, dass je drei isomere Azoxy-, Azo- und Hydrazo-Phenole existiren. Von allen diesen ist bisher nur ein Azophenol, $(C_6H_4OH)_2N_2$, dargestellt; ein Chlorderivat desselben ist genauer untersucht.

(Ortho?) Azophenol[1], $\left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix}\right\} N_2$, ist durch Schmelzen von Nitrosophenol, $C_6 \left.\begin{matrix} H_4 \\ NO \end{matrix}\right\} OH$, mit Kalihydrat bei 180° erhalten worden, jedoch nicht genauer untersucht. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wird durch Salzsäure das Azophenol als krystallinischer, bei 214° schmelzender Niederschlag ausgeschieden; es ist in Alkohol, in Alkalien leicht, in Wasser und Aether schwer löslich.

Orthodichlorazophenol[2], $\left.\begin{matrix} C_6H_3ClOH \\ C_6H_3ClOH \end{matrix}\right\} N_2$, ist durch geeignete Einwirkung von Chlorkalk auf salzsaures Orthoamidophenol (s. dies Lehrb. III, 1, 166) dargestellt. Dasselbe bildet gelbe, büschelförmig gruppirte Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether und Eisessig; es schmilzt bei 86°, verflüchtigt sich bei dieser Temperatur merklich, lässt sich jedoch beim stärkeren Erhitzen nicht ohne Zersetzung destilliren, wohl aber mit Wasserdämpfen.

Das Orthodichlorazophenol besitzt einen anhaftenden, an Chinon erinnernden Geruch.

Zu seiner Darstellung lässt man zu einer Lösung von 3 Gramm salzsauren Orthoamidophenols (in 150 Gramm Wasser) eine concentrirte Chlorkalklösung tropfenweise hinzutreten; unter Abscheidung des Orthodichlorazophenols nimmt die Flüssigkeit eine stark violette Färbung an, welche mit Beendigung der Einwirkung in Gelb überspringt. Die Reaction erfolgt genau nach der Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + 4\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_3ClOH \\ C_6H_3ClOH \end{matrix}\right\} N_2 + 8\,HCl.$$

[1]) Jaeger, Berl. Ber. 8, 1499. [2]) Schmitt u. Bennewitz, Journ. pr. Chem. [2] 8, 1 ff.

Das ausgeschiedene Orthodichlorazophenol wird durch Auswaschen von Chlorcalcium befreit, es kann auch durch Destillation im Dampfstrom leicht rein erhalten werden.

Längeres Kochen mit Wasser, Behandeln mit Alkalien, sowie concentrirter Schwefelsäure zersetzen das Dichlorazophenol unter Bildung humusartiger Substanzen. — Durch Reduction mit Zinn oder Zink und Salzsäure wird das ursprüngliche Orthoamidophenol regenerirt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ OH \end{matrix}\right. \\ C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} N_2 + 4\,H_2 = 2\,\left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl.$$

Auffallen muss die Thatsache, dass bei dieser Reaction das sonst im Phenylradical so fest gebundene Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzt wird.

Durch Einwirkung von schwefliger Säure, besser noch einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, auf in Wasser suspendirtes Dichlorazophenol wird dieses ganz glatt in Orthoamidophenolsulfosäure, $C^6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NH_2 \\ OH \end{matrix}\right\} SO_2OH$, umgewandelt nach der Gleichung:

$$\left(C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ OH \end{matrix}\right.\right)_2 N_2 + 4\,SO_2 + 6\,H_2O = 2\,C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NH_2 \\ OH \end{matrix}\right\} SO_2OH$$

$$+ 2\,HCl + 2\,SO_2(OH)_2$$

oder bei Anwendung von saurem schwefligsaurem Natron, welches selbst nicht durch die Amidophenolsulfosäure zersetzt wird, im Sinne folgender Gleichung:

$$\left(C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ OH \end{matrix}\right.\right)_2 N_2 + 4\,\left.\begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\right\} SO_3 + 2\,H_2O = 2\,C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NH_2 \\ OH \end{matrix}\right\} SO_2OH$$

$$+ 2\,NaCl + \underbrace{2\,\left.\begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\right\} SO_4}_{\text{Saures schwefelsaures Natron.}}$$

Das dem Orthoamidophenol isomere Paramidophenol (vergl. S. 167) liefert mit Chlorkalk behandelt, kein entsprechendes Dichlorazophenol, sondern wird weiter zersetzt.

Die Aethylverbindung des Orthoazophenols, $\left(C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.\right)_2 N_2$, scheint nach einer Angabe von Schmitt [1]) darstellbar zu sein, und zwar

[1]) A. a. O. S. 1, Anm.

durch Reduction des Orthonitrophenetols, $C_6H_4NO_2(OC_2H_5)$, mit alkoholischer Kalilauge.

Azoverbindungen des Resorcins[1]),

von sehr complicirter Zusammensetzung und unbekannter Constitution, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Resorcin. Das erste Reactionsproduct, das sogenannte Diazoresorcin entsteht nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_4(OH)_2 + N_2O_3 = 3\,H_2O + \underbrace{C_{18}H_{12}N_2O_6}_{\text{Diazoresorcin.}}$$

Wahrscheinlich entsteht zuerst Nitrosoresorcin[2]), $C_6\left.\begin{matrix}H_3\\NO\end{matrix}\right\}(OH)_2$, und auf dieses wirkt dann Resorcin ein nach der Gleichung:

$$2\,C_6\left.\begin{matrix}H_3\\NO\end{matrix}\right\}(OH)_2 + C_6H_4(OH)_2 = 2\,H_2O + C_{18}H_{12}N_2O_6.$$

Das Diazoresorcin (welches mit den wahren Diazoverbindungen in keiner Beziehung steht) bildet braune Krystallkörner. Durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht durch Austritt von 3 Mol. Wasser aus 2 Mol. Diazoresorcin der Körper $C_{36}H_{18}N_4O_9$, Diazoresorufin genannt. Durch nascirenden Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) erhält man salzsaures Hydrodiazoresorufin,

$$C_{36}H_{30}N_4O_9\,.\,3\,HCl,$$

durch Einwirkung von starker Salpetersäure salpetersaures Tetrazoresorcin, $C_{18}H_6N_4O_6(NO_3)_3$.

Gemischte Azoverbindungen.

Die in diesem Abschnitte abzuhandelnden Verbindungen sind zuerst von V. Meyer in Gemeinschaft mit verschiedenen Chemikern durch eine theoretisch höchst wichtige Reaction erhalten worden; es sind Körper, welche ausser einem aromatischen Radical eine zu den Fettsäuren in naher Beziehung stehende Atomgruppe enthalten. Der wichtigste Repräsentant ist das Azonitroäthylphenyl[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\begin{cases}H_4\\NO_2\end{cases}\end{matrix}\right\}N_2$, welches man als Azo-

[1]) Weselsky, Berl. chem. Ges. 4, 32, 613. [2]) Baeyer u. Caro, Berl. chem. Ges. 7, 966. [3]) V. Meyer u. Ambühl, Berl. chem. Ges. 8, 751.

benzol auffassen kann, in welchem das eine Phenylradical durch Nitroäthyl, $C_2H_4NO_2$, ersetzt ist. Die Bildungsweise dieser Verbindung, sowie ihrer Homologen, ist besonders interessant, weil sich hierbei (vergl. S. 376 und 378) zeigt, dass Diazoverbindungen in Azoverbindungen leicht umgewandelt werden können. Diese gemischten Azokörper entstehen durch Einwirkung von schwefelsaurem (resp. salpetersaurem) Diazobenzol oder Substitutionsproducten (deren Darstellung siehe unter Diazoverbindungen) auf die Natriumverbindungen der Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Das Anfangsglied der gemischten Azoverbindungen ist das Azonitromethylphenyl [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2NO_2\end{matrix}\right\} N_2$, welches aus Alkohol in feinen, kirschrothen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in dunkelrothen Prismen krystallisirt, bei 153° unter partieller Zersetzung schmilzt und stärker erhitzt verpufft. — Zu seiner Darstellung lässt man auf eine stark verdünnte wässerige Lösung von Natriumnitromethan, $C\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_2\\Na\end{matrix}\right.$, eine verdünnte Auflösung der äquivalenten Menge salpetersauren Diazobenzols [2]) einwirken. Das Azonitromethylphenyl scheidet sich als kirschrothes, bald krystallinisch erstarrendes Oel ab, welches gewaschen, in verdünnter Kalilauge gelöst und durch Schwefelsäure wieder ausgefällt wird; zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt. Die Entstehung des Körpers wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CH_2NO_2Na + \underbrace{C_6H_5N_2ONO_2}_{\text{Salpetersaures Diazobenzol.}} = NaONO_2 + \left.\begin{matrix}CH_2NO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2$$

Das Azonitromethylphenyl ist, wie seine Homologen, mit stark sauren Eigenschaften begabt, welche durch die Gegenwart der Nitrogruppe bedingt sind; Salze desselben sind noch nicht beschrieben. Sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure, in welcher es sich mit intensiv blauvioletter Farbe löst, kann zum Nachweis von Spuren desselben dienen. Durch Zusatz von Wasser wird die Substanz in rothen Flocken wieder ausgefällt.

Azonitroäthylphenyl [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} N_2$, ist durch Einwirkung wässeriger, ziemlich verdünnter Lösungen von Natriumnitroäthan, $C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}Na$, und von schwefel- oder salpeter-saurem Diazobenzol dargestellt worden; es bildet sich nach der Gleichung:

1) P. Friese, Berl. chem. Ges. 8, 1078. 2) Ueber die zweckmässigste Darstellung nach V. Meyer und Ambühl siehe weiter unten S. 398. 3) V. Meyer u. Ambühl, Berl. chem. Ges. 8, 751.

$$C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}Na + \underbrace{C_6H_5N_2OSO_2OH}_{\text{Schwefelsaures Diazobenzol.}} = \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2$$

Das als gelbes, rasch erstarrendes Oel sich ausscheidende Azonitroäthylphenyl wird durch Lösen in Kalilauge, Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. So dargestellt, bildet dasselbe orangefarbene rechtwinklige Blättchen, welche bei 136 bis 137⁰ unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, kann mit Wasser, auch Kalilauge (welche ihn mit blutrother Farbe löst) gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Das Azonitroäthylphenyl ist eine starke Säure, und zwar nach den gewöhnlichen Salzen eine zweibasische, falls man diese Salze nicht als basische auffasst. Das Kaliumsalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_2\\K_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2 + 4\,H_2O$ (oder als basisches Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_2\\K\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2 + KOH + 3\,H_2O$), wird durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu der freien Verbindung in orangefarbenen Krystallen erhalten; der starke Wassergehalt ist bei dieser Darstellungsweise höchst auffallend.

Das entsprechende Natriumsalz krystallisirt mit sieben Molecülen Wasser: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_2\\Na_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2 + 7\,H_2O$.

Das neutrale (?) Natriumsalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_2\\Na\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht seltsamer Weise, wenn eine Lösung des Azonitroäthylphenyls in verdünnter Kalilauge mit concentrirter Natronlauge versetzt wird.

Die Zink-, Blei- und Silber-salze des Azonitroäthylphenyls bilden amorphe, gefärbte Niederschläge.

Azonitroäthylparabromphenyl [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_2H_4NO_2\end{matrix}\right\}N_2$, ist durch Einwirkung von Kaliumnitroäthan auf salpetersaures Parabromdiazobenzol (aus Parabromanilin gewonnen, siehe unter Diazoverbindungen) erhalten worden; es krystallisirt aus heissem Alkohol in ziegelrothen Krystallen, welche unter Zersetzung bei 135 bis 138⁰ schmelzen.

[1]) Wald, Berl. chem. Ges. 9, 393.

Azonitroäthylmetanitrophenyl[1], $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\C_2H_4NO_2\end{matrix}\right\} N_2$, durch Zusatz von wässerigem Natriumnitroäthan zu einer Lösung von salpetersaurem Metanitrodiazobenzol (siehe Diazoverbindungen) erhalten, bildet, in bekannter Weise (s. oben) gereinigt, ein gelbes Krystallpulver; es ist eine starke Säure. Durch vorsichtige Behandlung derselben mit Zinn und Salzsäure werden die Nitrogruppen in Amidogruppen übergeführt, zugleich wird Wasserstoff angelagert, wie sich aus der Zusammensetzung des entstehenden Zinnchloriddoppelsalzes,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_2H_4NH_2\end{matrix}\right\} N_2H_2 \,.\, 2\,HCl \,.\, SnCl_4,$$

ergiebt; die freie Base, eine gemischte Hydrazoverbindung, sowie ihre Salze sind nicht beständig.

Die Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} N_2$, das Azoäthylphenyl, konnte bisher nicht gewonnen werden[2].

Azonitroäthylparatolyl[3], $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_4NO_2\end{matrix}\right\} N_2$, aus Natriumnitroäthan und salpetersaurem Diazoparatoluol (aus salpetersaurem Paratoluidin durch salpetrige Säure gewonnen) dargestellt, bildet orangerothe, bei 133^0 unter Gasentwicklung schmelzende Prismen.

Die isomere Orthoverbindung krystallisirt aus Alkohol in breiten Nadeln (vom Schmelzpunkt 87 bis 88^0).

Azonitropropylphenyl[4], $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C\begin{cases}C_2H_5\\H\\NO_2\end{cases}\end{matrix}\right\} N_2$, ist durch Umsetzung von Natriumnitropropan, $C\begin{cases}C_2H_5\\Na\\NO_2\\H\end{cases}$, und salpetersaurem Diazobenzol gewonnen worden; es bildet bei 98 bis 99^0 ohne Zersetzung schmelzende Nadeln und ist eine starke Säure.

Die isomere, bei Anwendung der Natriumverbindung des Pseudonitropropans, $C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\NO_2\\Na\end{cases}$, erhaltene Verbindung[5], welcher die rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\NO_2\end{cases}\end{matrix}\right\} N_2$ zukommt, ist ein nicht erstarrendes, leicht zersetz-

[1]) Hallmann, Berl. chem. Ges. 9, 389. [2]) Vergl. V. Meyer u. Ambühl, daselbst 8, 1077. [3]) Barbieri, daselbst 9, 386. [4]) V. Meyer, daselbst 9, 384. [5]) V. Meyer u. Ambühl, daselbst 8, 1076.

bares Oel, welches in Alkalien nicht löslich ist, also nicht die Eigenschaften einer Säure besitzt. Diese interessante Thatsache wird von V. Meyer darauf zurückgeführt, dass neben dem Radical NO_2 kein Wasserstoffatom mit demselben Kohlenstoffatom verbunden ist; die übrigen Wasserstoffatome (der Methyle) können demnach nicht durch Metalle ersetzt werden.

Azoderivate des Toluols.

Aus den drei bekannten isomeren Nitrotoluolen werden sich durch geeignete Reductionsmittel, wie zu erwarten steht, drei Reihen mit einander isomerer Azoverbindungen darstellen lassen. Bisher sind aus zwei Nitrotoluolen, dem flüssigen α- und dem festen β-Nitrotoluol (Ortho- und Para-Nitrotoluol) Azokörper gewonnen worden, welche je nach ihrer Entstehung die Bezeichnung α und β tragen sollen.

Von den aus dem flüssigen Nitrotoluol, $C_6H_4(CH_3)NO_2$, dargestellten Azoverbindungen ist nur das α-Hydrazotóluol[1] = α-Hydrazoditolyl, $(C_6H_4CH_3)_2N_2H_2$, genauer beschrieben, welches durch Behandlung des ersteren mit Natriumamalgam in, bei Luftabschluss beständigen, Krystallen vom Schmelzpunkt 165° erhalten wird; durch Einwirkung von Sauerstoff entstehen α-Azo- und α-Azoxy-Toluol.

Die Azoverbindungen, welche sich von dem festen β-Nitrotoluol ableiten, sind besser untersucht; die Angaben über die Eigenschaften derselben schwanken allerdings; frühere Beobachter scheinen kein reines β-Nitrotoluol benutzt[2] zu haben.

β-Azoxytoluol[3] = β-Azoxyditolyl,

$$C_{14}H_{14}N_2O = (C_6H_4CH_3)_2N_2O,$$

entsteht (neben β-Azotoluol) durch Einwirkung von 4proc. Natriumamalgam (22 Thle.) auf eine Lösung von β-Nitrotoluol (1 Thl.) in Alkohol (6 Thle.); das β-Azoxytoluol findet sich grösstentheils in der Mutterlauge; es bildet gelbe, bei 70° (59° Petriew) schmelzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. — Durch Einwirkung von Brom erhält man Monobrom-β-Azoxytoluol,

$$C_{14}H_{13}BrN_2O,$$

in hellgelben, bei 74° schmelzenden Tafeln, durch Salpetersäure (vom specif. Gewicht 1,4) Mononitro- und Dinitro-Azoxytoluol (Schmelzpunkte 84° und 145°), durch möglichst starke Salpetersäure wird aus β-Azotoluol (s. folg. S.),

[1]) Petriew, Berl. chem. Ges. 6, 556. [2]) Werigo, Zeitschr. Chem. 1864, 481, 722. 1865, 631. 1866, 196. Jaworsky, Jahresber. d. Chem. 1864, 527. [3]) Melms, Berl. chem. Ges. 3, 549 und Petriew, daselbst 6, 556, auch Zeitschr. Chem. 1870, 264.

ein Trinitroazoxytoluol erhalten, welches mit dem aus α-Azotoluol gewonnenen identisch sein soll.

β-Azotoluol = β-Azoditolyl, $C_{14}H_{14}N_2 = (C_6H_4CH_3)_2N_2$, auf oben angegebene Weise dargestellt (mit Anwendung von mehr Alkohol 10 Thln.), ist nicht sofort rein; am besten verwandelt man das Rohproduct durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium (bei 100°) in β-Hydrazotoluol, welches leicht sich zu β-Azotoluol oxydirt. Dieses krystallisirt in orangerothen Nadeln, welche bei 144 bis 145° (137° Werigo) schmelzen und unzersetzt sublimiren; es ist in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Dasselbe β-Azotoluol entsteht durch Oxydation des festen Para-Toluidins mit übermangansaurem Kali [1]), jedoch bildet sich zugleich ein isomeres Azotoluol, welches aus Benzollösung in rubinrothen Krystallen erhalten wird. Durch Schwefelammonium wird aus diesem ein Hydrazotoluol, $(C_6H_4CH_3)_2N_2H_2$, in weissen Blättchen gewonnen, welche bei 170 bis 172° schmelzen, während das auf entsprechende Weise dargestellte β-Hydrazotoluol grosse, bei 124° schmelzende Tafeln bildet. (Dieses wird durch schweflige Säure leicht in das isomere, dem Benzidin homologe Tolidin umgewandelt.)

Durch Einwirkung von Salpetersäure (1,4 specif. Gewicht) entstehen zwei Nitroderivate, $C_{14}\left.\begin{matrix}H_{13}\\NO_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Schmelzpunkt 76°) und $C_{14}\left.\begin{matrix}H_{12}\\(NO_2)_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Schmelzpunkt 110°).

Die Azoderivate der höheren Homologen des Benzols sind kaum bekannt. Azoxylol (Azodixylyl), $[C_6H_3(CH_3)_2]_2N_2$, durch Behandeln von Nitroxylol mit Natriumamalgam erhalten, krystallisirt in ziegelrothen bei 120° schmelzenden Nadeln, welche durch weitere Reduction in Hydrazoxylol (farblose Krystalle) übergehen. — Die Existenz von Azocumol und Azocymol aus Nitrocumol und Nitrocymol ist von Werigo [2]) nachgewiesen worden.

Azoverbindungen mit dem Radical Phenylen, C_6H_4.

Azophenylen, $C_{12}H_8N_2$ (besser: Azodiphenylen), vom Azobenzol sich durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidend, wurde zuerst von Rasenak [3]) dargestellt und untersucht; weitere Angaben hat später Claus [4]) gemacht.

Das Azophenylen wird durch Sublimation in hellgelben bei 170 bis 171° schmelzenden Nadeln erhalten; es siedet über 360°, ist in Wasser

[1]) Barsilowsky, Berl. chem. Ges. 8, 695. [2]) Zeitschr. Chem. 1864, 723.
[3]) Berl. chem. Ges. 5, 367. [4]) Daselbst 8, 39 u. 600, ferner 6, 723.

nicht, in heissem Alkohol leicht löslich (1 Thl. Azophenylen braucht 50 Thle. kalten Alkohols zur Lösung). Von concentrirter Schwefelsäure wird dasselbe mit dunkelrother Farbe unverändert gelöst.

Zur Darstellung des Azophenylens wird azobenzoesaurer[1]) Kalk,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} COO \\ N_2 \\ COO \end{matrix}\right\} Ca,$$

mit Aetzkalk destillirt, das braune, schmierige Rohproduct in alkoholischem Ammon gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ziemlich weisses Azophenylen erhalten, welches einmal sublimirt wird. Die Ausbeute ist keine befriedigende (aus 2 Kgr. Nitrobenzoesäure, welche in Azobenzoesäure übergeführt wurde, erhielt Claus 80 Grm. reines Azophenylen).

Auch bei Zersetzung des Azobenzols in der Glühhitze bilden sich kleine Mengen des Körpers.

Das Azodiphenylen ist geneigt, Additionsproducte, welche mit Substitutionsproducten des Azobenzols isomer sind, zu bilden. Leitet man Chlor in seine Lösung (in Benzol), so wird das Dichlorid, $C_{12}H_8N_2Cl_2$, in carmoisinrothen Krystallen, welche leicht Chlor verlieren, erhalten; das analog dargestellte Dibromid, $C_{12}H_8N_2Br_2$, krystallisirt in gelben Nadeln. Durch Erwärmen von Azophenylen mit concentrirter Salz-, Brom-, Jod-Wasserstoffsäure entstehen die krystallisirenden Verbindungen

$$C_{12}H_8N_2HCl,\ C_{12}H_8N_2HBr,\ C_{12}H_8N_2HJ,$$

welche durch Wasser unter Rückbildung von Azophenylen zersetzt werden.

Azodiphenylen bildet schön krystallisirende Doppelverbindungen mit Salzen, so mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und Silber.

Die basischen Eigenschaften des Azodiphenylens sind nach seinem Verhalten zu den Wasserstoffsäuren jedenfalls sehr schwach.

Mononitroazodiphenylen, $C_{12}\left.\begin{matrix} H_7 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch langes Erhitzen von Azodiphenylen mit einem Gemisch von rauchender Schwefel- und Salpetersäure; es krystallisirt in gelbgrünen, bei 209 bis 210⁰ schmelzenden Nädelchen.

Durch Erhitzen von Azodiphenylen mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung geht ersteres in Hydrazodiphenylen, $C_{12}H_8N_2H_2$ (isomer mit Azobenzol), über; dasselbe bildet farblose, an der Luft sich zu Azophenylen oxydirende Nadeln (durch Erhitzen bei Luftabschluss erfolgt diese Umwandlung bei 200^0 unter Wasserstoffverlust).

Ausser dem Azophenylen oder richtiger Azodiphenylen, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, welches zum Azobenzol in naher Beziehung steht, existiren Verbindungen,

[1]) Die drei isomeren Azobenzoesäuren liefern bei der Destillation mit Aetzkalk dasselbe Azophenylen. Durch Erhitzen von azobenzoesaurem Kupfer entsteht kein Azophenylen, sondern Azobenzol.

welches sich von dem wahren Azophenylen $= (C_6H_4)''N_2$ (welches selbst unbekannt ist) ableiten, das Amidoazophenylen, das Nitroamidoazophenylen und das Amidoazotoluylen.

Amidoazophenylen [1]), $C_6H_3NH_2N_2$, bildet weisse, perlmutterglänzende Nadeln, welche bei 98,5° schmelzen. Zur Darstellung wird die verdünnte schwefelsaure Lösung von Orthophenylendiamin [2]) (s. dies Lehrb. III, 1, 249) tropfenweise mit der Lösung von salpetrigsaurem Kali versetzt, dann zum Kochen erhitzt, und endlich die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Den Rückstand des ätherischen Auszugs reinigt man am besten durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Toluol. Die Reaction wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 + HONO = 2H_2O + C_6H_5N_3.$$

Die Angaben über diesen mit dem weiter unten beschriebenen Diazobenzolimid isomeren Körper sind noch sehr unvollständig.

Das von Gottlieb dargestellte Nitrophenylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$ (vergl. S. 254), liefert nach Hofmann [3]) durch Einwirkung von salpetriger Säure einen Körper von sauren Eigenschaften, $C_6H_4(NO_2)N_3$, welcher nach Ladenburg als Nitroamidoazophenylen,

$$(C_6H_2NO_2NH_2)''N_2,$$

aufzufassen ist. Dasselbe bildet weisse, verfilzte Nadeln, welche bei 211° schmelzen, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ein Wasserstoffatom ist durch Metalle vertretbar.

Amidoazotoluylen [4]), $C_7H_7N_3 = C_6H_2(CH_3)NH_2N_2$, dem Amidoazophenylen homolog, krystallisirt in farblosen, bei 83° schmelzenden, bei 323° fast ohne Zersetzung siedenden Prismen, ist ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform löslich. Dasselbe wird ganz analog dem Amidoazophenylen durch Zersetzung des schwefelsauren β-Toluylendiamins (siehe S. 260) mit salpetrigsaurem Kali dargestellt. Das Amidoazotoluylen ist sehr beständig und besitzt nur schwache basische Eigenschaften; seine Salze werden durch Wasser zerlegt. Das aus salzsaurer Lösung erhaltene Platinchloriddoppelsalz hat die Zusammensetzung: $(C_7H_7N_3HCl)_2 . PtCl_4$.

[1]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. 9, 219. [2]) Durch gleiche Behandlung von Metaphenylendiamin entsteht Triamidoazobenzol (s. S. 377). [3]) Ann. Chem. Pharm. 115, 249. [4]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. 9, 220.

Azoderivate des Naphtalins, $C_{10}H_8$.

Die bisher dargestellten Körper dieser Gruppe sind Azoxy-, Azo- und Amidoazo-Naphtalin.

Azoxynaphtalin [1]) = Azoxydinaphtyl, $(C_{10}H_7)_2N_2O$, durch Behandeln des Nitronaphtalins (von Laurent) mit Natriumamalgam erhalten, bildet eine dunkelgelbe, flockige, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse.

Azonaphtalin [2]) = Azodinaphtyl, $(C_{10}H_7)_2N_2$, ist durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit dem 20- bis 25fachen Gewicht Zinkstaub dargestellt worden; es sublimirt (über 300⁰ erhitzt) in langen, gelben, bei 280⁰ schmelzenden (bei 274⁰ erstarrenden) Nadeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Amidoazonaphtalin [3]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6NH_2\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}N_2$ (syn. Nitrosonaphtylin, Azodinaphtyldiamin), ist auf analoge Weise, wie Amidoazobenzol (S. 375) gewonnen worden; es entsteht durch Umlagerung aus dem isomeren Diazoamidonaphtalin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\}NN\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right.$, welches sich bei Darstellung des Amidoazonaphtalins wohl immer zuerst bildet.

Das Amidoazonaphtalin krystallisirt in orangerothen Nadeln mit grünem Reflex, ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, es schmilzt bei 173 bis 175⁰ [4]) zu einer blutrothen Flüssigkeit.

Zur Darstellung des Amidoazonaphtalins leitet man salpetrige Säure [5]) in die erwärmte alkoholische Lösung von Naphtylamin; die Reaction erfolgt nach Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N + HONO = 2H_2O + \left.\begin{matrix}C_{10}H_6NH_2\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}N_2.$$

Nach Perkin und Church werden die Lösungen von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin, 1 Mol. salpetrigsaurem Kali und 1 Mol. Kalihydrat vermischt; Amidoazonaphtalin entsteht nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + KNO_2 + KOH = 3H_2O + 2KCl + \left.\begin{matrix}C_{10}H_6NH_2\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}N_2.$$

Jedoch bilden sich noch Nebenproducte; der rothbraune Niederschlag wird durch Waschen mit Aether-Alkohol gereinigt.

[1]) Jaworsky, Jahresber. d. Chem. 1864, 532. [2]) Doer, Berl. chem. Ges. 3, 291. [3]) Vergl. Perkin u. Church, Chem. Centr. 1856, 604. [4]) Lecco, Berl. chem. Ges. 7, 1290. [5]) Martius, Jahresber. d. Chem. 1865, 436.

Das Amidoazonaphtalin ist eine Base, welche mit Salzsäure in mehreren Verhältnissen zu Salzen zusammentritt. Die Lösungen desselben in Säuren sind violett gefärbt. — Durch Erhitzen des salzsauren Amidoazonaphtalins mit salzsaurem Naphtylamin [1]) entsteht ein Farbstoff, welcher als Magdala- (oder Hofmann's Naphtalin-) Roth in den Handel gebracht ist; die Bildung desselben ist analog der des sogenannten Azodiphenylblaus (vergl. S. 377).

Die einzige bisher dargestellte, vom Anthracen, $C_{14}H_{10}$, sich ableitende Azoverbindung ist das Azoxyanthracen [2]), $(C_{14}H_9)_2N_2O$, welches durch Erhitzen von Nitroanthracen, $C_{14}H_9(NO_2)$, mit Zinkstaub und Kalilauge entsteht. Aus der Masse wird durch Alkohol ein Harz ausgezogen, welches vorsichtig erhitzt wird; durch Sublimation erhält man den Körper in farblosen, bei 275° schmelzenden Nadeln.

Diazoverbindungen.

Die höchst interessanten Körper, welche unter der Bezeichnung Diazoverbindungen in eine Gruppe zusammengefasst werden, sind nach jeder Richtung hin am genauesten von P. Griess, dem Entdecker derselben, untersucht worden. Durch eine Reihe ausgezeichneter Abhandlungen [3]) hat derselbe die Bildungsweisen, Eigenschaften, die überraschend mannigfaltigen Umwandlungen dieser merkwürdigen Verbindungen kennen gelehrt.

Die Entstehung derselben kann allgemein auf die Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Verbindungen, welche sich vom Ammoniak ableiten lassen und Amid, NH_2, enthalten, zurückgeführt werden. Die Producte dieser Reaction sind übrigens von den näheren Bedingungen, unter welchen die salpetrige Säure wirkt, abhängig: In wässeriger Lösung werden die Amidoverbindungen (Amine, Amido-

[1]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 374 und 412.

[2]) Tuchschmid, daselbst 4, 61.

[3]) Die grösseren Abhandlungen seien hier in chronologischer Folge zusammengestellt: Ann. Chem. Pharm. 113, 201 (Diazoderivate des Phenols); daselbst 113, 334 und 117, 1 (Diazoamidoderivate der Benzoesäure und anderer Säuren), daselbst 121, 257 (Diazoamidoderivate des Anilins etc.), 137, 39 (Diazobenzolverbindungen etc.). Die kürzeren Abhandlungen sind später, wenn nöthig, citirt.

säuren) derart zersetzt, dass aller Stickstoff aus-, und dass an Stelle des Amids Hydroxyl, (OH)′, eintritt. In alkoholischer Lösung, oder wenn die Amidoverbindung, an eine Säure gebunden, der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt wird, verläuft die Reaction in ganz anderer Weise: Drei Wasserstoffatome werden durch ein Atom dreiwerthigen Stickstoffs, welcher der salpetrigen Säure angehörte, ersetzt. Als einfachstes typisches Beispiel zur Erläuterung dieser Vorgänge wähle ich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin. Befindet sich das letztere in wässeriger Lösung, so erfolgt die Reaction nach der Gleichung:

I.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + HONO = \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol.}} + H_2O + N_2.$$

Bei der Einwirkung auf in Alkohol gelöstes Anilin tritt kein Stickstoff aus; zwei Molecüle Anilin nehmen an der Reaction Theil, indem 3 Atome Wasserstoff derselben durch 1 Atom Stickstoff substituirt werden, wie folgende Gleichung zeigt:

II.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N\\ \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N\end{matrix} + HONO = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_5H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Diazoamidobenzol.}} + 2\,H_2O$$

Das entstehende Product, Diazoamidobenzol, ist als Anilid des Diazobenzols, als Diazobenzolphenylamid, aufzufassen.

Endlich ist die Reaction eine andere, wenn die salpetrige Säure auf ein Anilinsalz einwirkt; unter Austritt von Wasser und Ersatz der 3 Atome Wasserstoff des Phenylammoniums durch 1 Atom Stickstoff entsteht das Salz des Diazobenzols:

III.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\} N(ONO_2)}_{\text{Salpetersaures Anilin}} + HONO = 2\,H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N(ONO_2)}_{\text{Salpetersaures Diazobenzol.}}$$

In den beiden letzten (durch die Gleichungen II und III veranschaulichten) Fällen bilden sich Diazobenzolverbindungen, welche, wie im Folgenden angenommen ist, das einwerthige Azophenylammonium, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\right)'$, enthalten[1]). Die Diazobenzolsalze sind,

[1]) Diese Auffassung, nach welcher den beiden Stickstoffatomen in den Diazoverbindnngen eine verschiedene Function und ein verschiedener Werth beige-

den Ammoniumsalzen vergleichbar, Azophenylammoniumsalze, z. B. das Chlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NCl$, etc.

Das sogenannte Diazobenzol, dessen Zusammensetzung wegen seiner ausserordentlichen Unbeständigkeit nicht hat bestimmt werden können, ist wahrscheinlich das Hydrat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOH$ (Azophenylammoniumoxydhydrat).

Mit dieser Auffassung stehen Bildungsweisen, sowie Umwandlungen der Diazobenzolverbindungen und ihrer Homologen in bestem Einklange (s. die betr. Abschnitte S. 397 und 400 ff.).

Griess hält an der Annahme fest, dass in den Diazoverbindungen 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Doppelatom $(N_2)''$ vertreten seien. Die Diazobenzolverbindungen leiten sich z. B. von dem freien Diazobenzol, $C_6H_4(N_2)''$, ab, also von einem Benzol, in welchem 2 Wasserstoffatome durch $(N_2)''$ ersetzt sind. Durch Anlagerung von Säuren entstehen die Diazobenzolsalze, z. B. salzsaures Diazobenzol $= C_6H_4(N_2) \,.\, HCl$. Diese Auffassung steht der obigen etwa so gegenüber, wie die Ammoniaktheorie der Ammoniumtheorie.

Gründe, welche gegen die Annahme von Griess sprechen, sind weiter unten aufgeführt.

legt wird, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N^{III}\end{matrix}\right\} N^V\right)'$, ist zuerst von Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, 1869, 272) geäussert und später (Berl. Ber. 1876, 8, 51) wieder geltend gemacht worden, nachdem früher Strecker (Berl. Ber. 1871, 4, 786) und nach ihm Erlenmeyer (Berl. Ber. 1874, 7, 1110) die Idee, dass in den Diazoverbindungen 1 Atom fünfwerthigen mit 1 Atom dreiwerthigen Stickstoffs vereinigt sei, ausgesprochen und begründet hatten. Kekulé war der erste, welcher in den Diazobenzolderivaten die Gruppe $(C_6H_5N_2)'$ annahm und diese Ansicht begründete [Zeitschr. Chem. 1866, (308 und) 689, sowie in seinem Lehrbuch]; jedoch legt er beiden Stickstoffatomen gleiche Valenz bei: $(C_6H_5 - N^{III} = N^{III})'$. Nach Kekulé ist die Constitution der Gruppe N_2 in den Diazo- sowie Azoverbindungen dieselbe.

Diazobenzolverbindungen.

Wie in der Einleitung erwähnt, ist das Bestehen des freien Diazobenzols, $C_6H_4N_2$, sehr zweifelhaft. Das durch Zersetzen des Diazobenzol-Kaliums, $C_6H_5N_2OK$, mit Essigsäure erhaltene Oel, welches als Diazobenzol [1]) angesprochen wurde, konnte nicht analysirt werden; es ist wahrscheinlich das Hydrat $C_6H_5N_2OH$. Dieses kann sowohl als Base, wie als Säure wirken, indem es sowohl mit Säuren, wie auch mit Basen salzartige Verbindungen bildet: z. B. salpetersaures Diazobenzol, $(C_6H_5N_2)ONO_2$, und Diazobenzol-Silberoxyd, $(C_6H_5N_2)OAg$.

Das Diazobenzolhydrat, das sogenannte Diazobenzol, $C_6H_5N_2OH$, ist so unbeständig, dass es sich unmittelbar nach seiner Abscheidung unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Seine Säureverbindungen sind zwar wenig beständig, zerfallen namentlich beim Erwärmen, durch starken Stoss etc., lassen sich jedoch rein darstellen und können in trockenem Zustande länger aufbewahrt werden. Die Salze des Diazobenzols, wie überhaupt der Diazokörper, werden am leichtesten nach einer neuerdings von V. Meyer [2]) angegebenen Methode erhalten, welche bei Beschreibung des salpetersauren Diazobenzols ausführlich mitgetheilt ist. Diese Darstellungsweise ist dann immer anwendbar, wenn man — wie es häufig vorkommt — eine Diazoverbindung nicht rein, sondern nur in Lösung anwenden will. Zur Reindarstellung der Salze muss das ältere Verfahren von Griess eingehalten werden.

Salpetersaures Diazobenzol [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NONO_2$, wird aus seiner weingeistigen Lösung durch Zusatz von Aether in weissen Nadeln abgeschieden, ist in Wasser sehr löslich, in Alkohol löst es sich wenig, in Aether, Benzol etc. gar nicht. An feuchter Luft ist das Salz unbeständig, über Schwefelsäure getrocknet bei gewöhnlicher Temperatur stabil, dagegen wird es beim Erhitzen, sowie durch einen Stoss unter starker Explosion zersetzt. Beim Arbeiten mit dieser, wie überhaupt mit Diazoverbindungen, muss man äusserst vorsichtig sein [4]).

Zur Darstellung der reinen Verbindung leitet man langsam salpetrige Säure in eine gut abgekühlte Lösung von salpetersaurem Anilin, welches einen Theil dieses Salzes suspendirt enthält; nach Beendigung der Reaction (wenn durch Zusatz von Kalilauge zu einer Probe kein

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 58. [2]) Berl. chem. Ges. **8**, 1073.
[3]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 41. [4]) Vergl. Griess, daselbst S. 45, Anm.

Anilin mehr ausgeschieden wird) setzt man zu der filtrirten Lösung das dreifache Volumen starken Alkohols und dann Aether, so lange noch Nadeln ausgeschieden werden. Zur Reinigung werden diese in wenig Wasser gelöst und durch Aether-Alkohol gefällt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NONO_2 + NOOH = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NONO_2 + 2\,H_2O.$$

Salpetersaures Diazobenzol entsteht auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung des weiter unten beschriebenen Diazoamidobenzols, sowie durch Einwirkung von bromsalpetriger Säure [1]), NOBr, auf salpetersaures Anilin nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NONO_2 + NOBr = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NONO_2 + H_2O + HBr.$$

Wenn es sich darum handelt, salpetersaures Diazobenzol in Lösung zu erhalten, so bedient man sich zweckmässig des trefflichen Verfahrens von V. Meyer:

Man löst 1 Mol. Anilin in 2 Mol. Salpetersäure und fügt zu der stark verdünnten Lösung unter Abkühlen eine wässerige Lösung von 1 Mol. salpetrigsauren Kalis; die entstehende Lösung enthält neben salpetersaurem Kali salpetersaures Diazobenzol, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NONO_2 + NO_2OH + KONO = KONO_2 + 2\,H_2O + \left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\right)ONO_2.$$

Die interessanten Umwandlungen, welche das salpetersaure Diazobenzol unter verschiedenen Umständen erfährt (s. weiter unten), können mit einer so dargestellten Lösung vorgenommen werden.

Bei Anwendung von Salzsäure, Schwefelsäure etc. können nach derselben Methode das Diazobenzolchlorid, das schwefelsaure Diazobenzol etc. in Lösung gewonnen werden.

Das Diazobenzolchlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NCl$, ist bisher nicht rein, sondern nur in Lösung erhalten durch Einwirkung von Chlorsilber auf gelöstes Diazobenzolbromid. Diazobenzolchlorid-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

wird durch Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und salzsäurehaltigem Platinchlorid in gelben Prismen dargestellt; das ent-

[1]) De Koninck, Jahresber. d. Chem. 1869, 307.

sprechende Goldchlorid-Doppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NCl\,.\,AuCl_3$, welches in Wasser unlöslich ist, krystallisirt aus heissem Alkohol in goldglänzenden Blättchen.

Das Diazobenzolbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NBr$, durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Diazoamidobenzol (s. weiter unten) und Brom bereitet, bildet weisse Blättchen, welche durch Waschen mit Aether gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet werden, jedoch auch trocken ziemlich unbeständig sind. Durch Erhitzen oder Stoss explodirt das Bromid heftig. — Da bei der Einwirkung von Brom auf Diazoamidobenzol neben dem Bromid Tribromanilin entsteht, so lässt sich der Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Diazoamidobenzol}} + 6\,Br = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NBr + 2\,HBr + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_2Br_3\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Tribromanilin.}}$$

Diazobenzolperbromid[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NBr\,.\,Br_2$, wird erhalten durch Einwirkung einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure auf die wässerige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol. Das Perbromid, welches sich als Oel abscheidet, jedoch nach dem Waschen mit wenig Aether krystallinisch erstarrt, ist ziemlich unbeständig. Durch Verdunsten seiner kalten alkoholischen Lösung im Vacuo erhält man es in gelben Blättern. Die zwei Bromatome sind sehr locker gebunden, denn sie werden schon durch längere Behandlung mit Aether entzogen. Wässerige schweflige Säure erzeugt schwefelsaures Diazobenzol unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff. Durch wässeriges Ammoniak entsteht das weiter unten beschriebene Diazobenzolimid, $C_6H_5N_3$.

Schwefelsaures Diazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NOSO_2OH$, ein saures Salz, krystallisirt in weissen Prismen (oder Nadeln), ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich, beständiger als das salpetersaure Salz; aus diesem wird es durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewonnen, aus der Lösung durch Zusatz von Alkohol und dann Aether abgeschieden. Die Krystalle werden mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz kann auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Anilin in viel Schwefelsäure dargestellt werden.

Chromsaures Diazobenzol, welches als Ersatz des Knallquecksilbers vorgeschlagen ist, wird nach dem Patent[2]) so bereitet, dass

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 50. [2]) Griess u. Caro, Jahresber. d. Chem. 1867, 915.

1 Aequivalent Anilin und 2 Aequivalente Salzsäure allmälig mit 1 Aequivalent salpetrigsauren Kalks versetzt werden; danach wird durch Zusatz von saurem chromsaurem Kali und Salzsäure chromsaures Diazobenzol gefällt.

Von den salzartigen Verbindungen, in welchen das Diazobenzol als Säure fungirt, sind das Diazobenzolkalium und das Diazobenzolsilber genauer beschrieben.

Ersteres, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOK$, wird durch Zersetzung des salpetersauren Diazobenzols mit starker Kalilauge, Umkrystallisiren des Products aus Alkohol und Waschen mit Aether in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Seine wässerige Lösung zersetzt sich rasch.

Diazobenzolsilber, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOAg$, entsteht als sehr explosiver grauweisser Niederschlag durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung von Diazobenzolkalium. Auf entsprechende Weise werden die Zink-, Blei-, Quecksilber-Verbindungen des Diazobenzols als amorphe, weisse Niederschläge gefällt.

Der Versuch, aus der Kaliumverbindung mittelst Essigsäure freies Diazobenzol darzustellen, gelingt nicht, da das sich ausscheidende, dicke, gelbe Oel sich sofort zersetzt. — Die Existenz und Zusammensetzung des Diazobenzol-kaliums und -silbers spricht gegen Griess' Annahme des freien Diazobenzols, $C_6H_4N_2$.

Chemisches Verhalten, Umwandlungen der Diazobenzolverbindungen [1]).

Die Unbeständigkeit der Diazoverbindungen im Allgemeinen, welche sich aus der Explosivität ergiebt, lässt auf ein sehr labiles Gleichgewicht der Atome schliessen. Aber auch die chemischen Reactionen zeigen die Leichtigkeit des Zerfalls dieser Körper. Die Producte der Einwirkung chemischer Agentien sind häufig von besonderem Interesse, weil sie zur Aufklärung der Constitution der Diazokörper beitragen.

Durch Wasser [2]) werden alle Diazobenzolsäuresalze in der Kälte langsam, in der Wärme rapid zersetzt, unter Bildung von Phenol, Stickstoff und der betreffenden Säure, wie folgende Gleichung für schwefelsaures Diazobenzol erläutert:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOSO_2OH + H_2O = C_6H_5(OH) + N_2 + SO_2(OH)_2.$$

[1]) Siehe namentlich Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 66 ff.
[2]) Daselbst S. 67.

Wenn bei dieser Reaction Salpetersäure zugegen ist, so entstehen in Folge secundärer Wirkung Nitroderivate des Phenols, je nach der Stärke der Säure Mono-, Di-, auch Trinitrophenol. — Durch Eintragen von schwefelsaurem Diazobenzol in concentrirte Schwefelsäure bildet sich Phenoldisulfonsäure [1]), $C_6H_3OH\left\{\begin{matrix}SO_2OH\\SO_2OH\end{matrix}\right.$, während Stickstoff unter starkem Aufschäumen entweicht.

Alkohol [2]) wirkt reducirend auf Diazobenzolsalze ein, wird selbst zu Aldehyd oxydirt, während das Salz des Diazobenzols in Benzol, Stickstoff und Säure zerfällt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOSO_2OH + C_2H_5OH = C_2H_4O + C_6H_6 + N_2 + SO_2(OH)_2.$$

Chlor-, Brom- und Jod-Substitutionsproducte des Benzols kann man auf ziemlich einfache Weise aus Diazobenzolsalzen erhalten.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Diazobenzol mit wässeriger Jodwasserstoffsäure [3]) erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Stickstoff und Schwefelsäure Monojodbenzol:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOSO_2OH + HJ = C_6H_5J + N_2 + SO_2(OH)_2.$$

Chlor- oder Brom-Benzol [4]) entstehen beim Erhitzen der Platinchlorid-, resp. -bromid-Doppelsalze des Diazobenzol-chlorids, resp. -bromids, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$ und $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NBr\right)_2 . PtBr_4$, welche zweckmässig, um Explosion zu verhüten, mit ihrem zehnfachen Gewicht Soda gemengt werden. Auch durch Destillation des Diazobenzolperbromids (mit Soda) wird Brombenzol erhalten:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NBr . Br_2 = Br_2 + N_2 + C_6H_5Br.$$

Die bisher aufgeführten einfachen Umwandlungen der Diazobenzolsalze sprechen zu Gunsten der ihnen beigelegten Constitution. Ist in den Salzen Diazobenzol, $C_6H_4(N_2)''$, enthalten, so muss auffallen, dass bei allen Zersetzungen Körper mit dem Radical Phenyl entstehen. Nach Griess findet z. B. die Einwirkung von Jodwasserstoff auf schwefelsaures Diazobenzol in der Art statt, dass ersterer an die Stelle der 2 Stickstoffatome tritt nach der Gleichung:

$$C_6H_4(N_2) . H_2O_2SO_2 + HJ = C_6H_5J + N_2 + H_2O_2SO_2.$$

Entspräche diese Annahme den Thatsachen, so müsste durch Einwirkung von Jodmethyl Jodmethylbenzol (Jodtoluol) entstehen nach der Gleichung:

[1]) Kekulé, Zeitschr. Chem. 1866, 693. [2]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 67. [3]) Griess, daselbst 76. [4]) Daselbst 89 ff.

$$C_6H_4(N_2) . H_2O_2SO_2 + CH_3J = C_6H_4(CH_3)J + N_2 + H_2O_2SO_2.$$

Dies ist jedoch — wie Kekulé gezeigt hat — nicht der Fall; durch glatte Reaction bildet sich Jodbenzol und Methylätherschwefelsäure und Stickstoff:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOSO_2OH + CH_3J = C_6H_5J + SO_2\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix}\right. + N_2.$$

Die Einwirkung von Alkalien[1]) auf Diazobenzolsalze ist ziemlich complicirt. Durch Zusatz verdünnter Kalilauge entsteht unter Stickstoffentwicklung ein amorpher rothbrauner Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_2O$, dessen Constitution nicht aufgeklärt ist; bei Anwendung alkoholischen Kalis bildet sich dieselbe Verbindung; gleichzeitig entstehen durch secundäre Reaction Aldehyd, Benzol und Diphenyl. Wässeriges Ammoniak erzeugt neben Diazoamidobenzol denselben Körper; durch concentrirte Ammoniakflüssigkeit wird ausser diesen Verbindungen eine in Prismen krystallisirende Substanz erhalten, welche die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N_5O$ besitzt und in hohem Grade explosiv ist.

Die Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kali[2]) oder Natron auf salpetersaures Diazobenzol oder ein anderes Diazobenzolsalz ist von besonderem Interesse. Bringt man die Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit wenig saurem schwefligsaurem Kali zusammen, so erhält man gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NSO_2OK$, welche nach folgender Gleichung entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NONO_2 + HSO_2OK = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NSO_2OK + HONO_2.$$

Bei Anwendung eines Ueberschusses des sauren schwefligsauren Kalis entsteht durch Zufuhr von 2 Atomen Wasserstoff ein in farblosen dünnen Schuppen mit 1 Mol. Wasser krystallisirendes Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\} NSO_2OK$, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N(ONO_2) + 2(HSO_2OK) + H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\} NSO_2OK + KONO_2 + SO_2(OH)_2.$$

Dasselbe Salz entsteht durch vorsichtige Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure aus dem ersteren Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NSO_2OK$, wie auch dieses durch Oxydation mit chromsaurem Kali aus der zweiten Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\} NSO_2OK$, gewonnen werden kann. Das erstere ist ziemlich unbe-

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 78 ff. [2]) Römer, Berl. chem. Ges. **4**, 784 und Fischer, daselbst **8**, 589.

ständig, liefert, mit Wasser gekocht, Kohlenwasserstoffe. Das andere Salz ist stabiler; es liefert beim Eindampfen mit Salzsäure salzsaures Amidoanilin (syn. Phenylhydrazin) (s. dieses).

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff [1]) auf Diazobenzolsalze ist nicht so glatt, wie man annehmen könnte. Analog der Reaction von Wasser sollte vorwiegend Phenylsulfhydrat entstehen nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NONO_2 + H_2S = C_6H_5SH + N_2 + HONO_2.$$

Jedoch ist die Bildung dieses Körpers bei diesem Processe zweifelhaft; es entstehen dabei complicirtere Producte, wie z. B. eine zweibasische Säure [2]) von der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_{10}S_2O_4$; auch Anilin ist nachzuweisen.

Durch gegenseitige Einwirkung der Lösungen von gelbem Blutlaugensalz [3]) und salpetersaurem Diazobenzol wird ein sehr verwickelter Process eingeleitet. Das Endproduct desselben ist nach Beendigung der Stickstoffentwickelung eine hellgelbe Masse, welche neben Azobenzol und einem braunrothen Oel von unbekannter Zusammensetzung vorwiegend den Körper $C_{18}H_{14}N_2$ enthält. Zur Trennung dieser Substanzen wird die ausgepresste Masse mit kochendem Alkohol ausgezogen, aus welchem sich beim Erkalten gelbe Blättchen der letzten Verbindung ausscheiden; der Rückstand des Filtrats wird im Wasserdampfstrom destillirt: Azobenzol geht über, das Oel bleibt zurück.

Die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ bildet sich aus drei Molecülen salpetersauren Diazobenzols unter dem Einfluss des reducirenden Blutlaugensalzes nach folgender Gleichung:

$$3\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N(ONO_2) + H_2 = C_{18}H_{14}N_2 + 4N + 3HONO_2.$$

Der neue Körper, dem vielleicht die rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\(C_6H_4)''N\end{matrix}\right\} N$$

zukommt, ist auffallend beständig, bei hoher Temperatur flüchtig, in concentrirter Schwefelsäure unverändert löslich, bildet gelbe, bei 150^0 schmelzende Blättchen. — Das Azobenzol entsteht einfach nach folgender Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NONO_2 + 2H = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2 + N_2 + 2HONO_2.$$

Diese Reaction weist auf den nahen Zusammenhang zwischen Diazo- und Azoverbindungen hin.

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 74. [2]) Griess, Journ. pr. Chem. [2] 1, 102. [3]) Griess, Berl. chem. Ges. 9, 132.

Eine andere Entstehungsweise von Azokörpern aus salpetersaurem Diazobenzol ist oben S. 385 ausführlich mitgetheilt worden. Die daselbst beschriebenen „gemischten Azoverbindungen" entstehen durch Einwirkung von Natriumnitroäthan, $C_2 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Na \\ NO_2 \end{matrix} \right.$, und Homologen desselben auf Diazobenzolsalze.

Sehr bemerkenswerth ist die Einwirkung von kohlensaurem Baryt auf salpetersaures Diazobenzol[1]) in wässeriger Lösung; unter allmäliger Stickstoffentwicklung ist nach Verlauf von einigen Tagen die Zersetzung vollendet. Die ausgeschiedene rothbraune Masse, durch Salzsäure von kohlensaurem Baryt befreit, enthält zwei krystallinische Verbindungen, von denen die eine durch Lösen in kaltem Alkohol von der anderen getrennt wird; die erstere, welche, durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt, in kleinen rhombischen Prismen krystallisirt, ist nach Griess Phenoldiazobenzol. Mit Annahme der den Diazobenzolverbindungen zukommenden Constitution hat man den Körper als Phenyläther des Diazobenzols, $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix} \right\} NOC_6H_5$, zu betrachten und die Entstehung desselben ergiebt sich aus der folgenden Gleichung:

$$2 \left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix} \right\} NONO_2 + H_2O = N_2 + 2\,HONO_2 + \left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix} \right\} NOC_6H_5.$$

Man darf wohl annehmen, dass das durch Zersetzung des salpetersauren Diazobenzols mit Wasser zuerst freiwerdende Phenol mit dem überschüssigen Diazobenzolsalz unter Ausscheidung von Salpetersäure (welche durch den kohlensauren Baryt neutralisirt wird) Phenoldiazobenzol bildet nach der Gleichung:

$$\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix} \right\} NONO_2 + C_6H_5OH = HNO_3 + \left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix} \right\} NOC_6H_5.$$

Das Phenoldiazobenzol ist auch durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf wässeriges Phenolkalium[2]) dargestellt worden. Das Product dieser Reactionen ist zweifelsohne als Oxyazobenzol[3]), $\left. \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\} N_2$, aufzufassen; es hat also eine ganz analoge Umlagerung, wie die des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol (s. unten und S. 376), stattgefunden; in der That ist die Beständigkeit des sogenannten Phenoldiazobenzols, welches zwischen 148 und 154° ohne wesentliche Zersetzung schmilzt und höher erhitzt ohne Verpuffung zerfällt, auffallend. Noch deutlicher spricht für jene Annahme die Fähigkeit des Körpers, ein Wasserstoffatom gegen Metalle umzutauschen.

1) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 84 und Berl. chem. Ges. 9, 627.
2) Kekulé u. Hidegh, Berl. chem. Ges. 3, 233. 3) Vergl. dieses S. 378.

Phenoldidiazobenzol, $C_{18}H_{14}N_4O$, ist der zweite, in Alkohol sehr schwer lösliche Körper von Griess[1]) genannt worden, welcher neben dem sogen. Phenoldiazobenzol (Oxyazobenzol) entsteht. Die durch Alkohol nicht gelöste Masse (s. vor. S.) wird in verdünnter Kalilauge gelöst, durch Salzsäure abgeschieden und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Phenoldidiazobenzol krystallisirt aus Alkohol in braungelben Blättchen oder Körnern, aus Aether in Nadeln; es schmilzt bei 131°. Die Bildung desselben wird durch die folgende Gleichung erläutert:

$$3 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N(ONO_2) + H_2O = C_{18}H_{14}N_4O + N_2 + 3\,HONO_2.$$

Durch einen glatten Process entsteht der Körper beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und alkalischem Phenoldiazobenzol (Oxyazobenzol) nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{10}N_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N(ONO_2) = C_{18}H_{14}N_4O + HNO_3.$$

Wendet man statt salpetersauren Diazobenzols das Salz des Diazotoluols, $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ N \end{matrix}\right\} N(ONO_2)$, an, so entsteht nach Griess Phenoldiazobenzoldiazotoluol, $C_{19}H_{16}N_4O$.

Wie diese Verbindungen im Sinne der obigen Annahme, nach welcher das Phenoldiazobenzol von Griess Oxyazobenzol ist, aufzufassen sind, bleibt zunächst unentschieden.

Amide des Diazobenzols.

Das Amid des Diazobenzolhydrats, Azophenylammoniumamid,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\right) NH_2,$$

ist bisher nicht gewonnen worden; die Einwirkung von Ammoniak auf ein Diazobenzolsalz ist sehr complicirt (s. S. 402). Dagegen sind Substitutionsproducte dieses hypothetischen Amids bekannt; am frühesten dargestellt ist das Diazoamidobenzol, welches als Anilid des Diazobenzols,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right.,$$

aufzufassen ist; hierher gehören noch das Diazobenzol-Dimethyl- und -Aethylamid.

Diazobenzoldimethylamid[2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$, entsteht beim Zusammenbringen wässeriger Lösungen von Dimethylamin und salpetersaurem Diazobenzol nach der Gleichung:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 87; Berl. chem. Ges. 9, 627. [2]) Baeyer u. Jaeger, Berl. chem. Ges. 8, 148.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NONO_2 + 2\,\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$
$$+ \left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\} NONO_2.$$

Das sich ausscheidende, aromatisch riechende, gelbe Oel wird mit Wasserdampf destillirt, über Chlorcalcium getrocknet; es ist in Wasser, sowie in Alkalien nicht, in Alkohol, Aether, auch in Säuren leicht löslich. Das Diazobenzoldimethylamid besitzt schwach basische Eigenschaften, seine Salze sind unbeständig; mit Wasser zerfallen sie leicht in Phenol, Stickstoff und Dimethylaminsalz der betreffenden Säure nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. . HCl + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + \left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\} NCl.$$

Nur das Pikrinsäure-Salz ist durch Vermischen der ätherischen Lösungen rein in gelben Nadeln erhalten worden.

Das Diazobenzoläthylamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$, wie die vorige Verbindung mittelst wässerigen Aethylamins gewonnen, ist in seinem Verhalten dem Diazobenzoldimethylamid sehr ähnlich.

Diazoamidobenzol (Diazobenzolphenylamid), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.$, wird aus heissem Alkohol in goldgelben Blättern, aus Benzol in glatten Prismen erhalten, ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 91° und erstarrt wieder bei 50°; beim Erhitzen verpufft es schwach.

Das Diazoamidobenzol bildet sich leicht, wenn eine Diazobenzolverbindung auf überschüssiges Anilin in wässeriger oder alkoholischer Lösung einwirkt, neben Anilinsalz. Die Reaction verläuft, ganz entsprechend der Bildung eines Anilids aus Säurechlorid und Anilin, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NONO_2}_{\text{Salpetersaures Diazobenzol.}} + 2\,\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\} NONO_2$$

Zur Darstellung [1]) des Diazoamidobenzols trägt man salpetersaures Diazobenzol (1 Mol.), in Wasser gelöst, in eine alkoholische Lösung von Anilin (2 Mol.) ein und giesst die gelbe Flüssigkeit in Wasser. Die ausgeschiedene krystallinisch erstarrende Masse wird zur Entfernung unzersetzten Anilins mit verdünnter Essigsäure, dann mit kaltem Alkohol gewaschen und mehrmals aus heissem Alkohol, besser aus Benzol, umkrystallisirt.

[1]) Vergl. Kekulé, Zeitschr. d. Chem. 1866, 691.

Nach der älteren Methode [1]) leitet man salpetrige Säure in eine gut abgekühlte Lösung von Anilin in dem zehnfachen Gewicht Alkohol ein. Ist fast alles Anilin verschwunden (man prüft, ob der Rückstand einer Probe krystallinisch erstarrt), so giesst man die röthlichbraune Lösung in Wasser und reinigt die sich ausscheidende Masse in der oben angegebenen Weise. Der Process wird durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix} + HNO_2 = 2\,H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right. .$$

Man darf das Einleiten von salpetriger Säure nicht zu lange fortsetzen und muss das Diazoamidobenzol sofort abscheiden, da es leicht in das isomere Amidoazobenzol (s. folg. S.) umgewandelt wird. Letzteres wird vorwiegend erhalten, wenn sich die alkoholische Anilinlösung bei der Reaction erwärmt.

Das Diazoamidobenzol besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, eher ist es als Säure charakterisirt. — Mit Säuren kann direct keine Verbindung hergestellt werden, das Platindoppelsalz,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right. .\,HCl\right)_2 .\,PtCl_4,$$

hat man jedoch durch Zusatz von salzsäurehaltigem Platinchlorid zu alkoholischem Diazoamidobenzol in röthlichen Prismen erhalten. — Durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Diazoamidobenzol mit salpetersaurem Silber entsteht die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\Ag\end{matrix}\right.$, welche in gelbrothen Nadeln krystallisirt. Das Wasserstoffatom des Anilids ist also durch Metalle vertretbar.

Umwandlungen des Diazoamidobenzols [2]). Das Diazoamidobenzol wird durch geeignete Reactionen sehr leicht in Anilin und Diazobenzolsalz zerlegt. So erhält man durch vorsichtigen Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu einer ätherischen Lösung des Diazoamidobenzols Diazobenzolbromid und bromwasserstoffsaures Anilin nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right. + 2\,HBr = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,Br + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\,Br.$$

Ganz entsprechend wirkt Salzsäure. — Meistens geht die Zersetzung weiter, und es bilden sich Spaltungs- oder Substitutionsproducte. So bewirkt starke Salzsäure die Bildung von Phenol und Stickstoff neben salzsaurem Anilin. Die Einwirkung von Brom, durch welche Diazobenzolbromid und Tribromanilin entstehen, ist schon S. 399 beschrieben.

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 258. [2]) Griess, daselbst 262.

Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, führt Diazoamidobenzol in salpetersaures Diazobenzol über; das zuerst neben diesem entstandene salpetersaure Anilin wird durch die salpetrige Säure gleichfalls in salpetersaures Diazobenzol übergeführt.

In alkoholischer Lösung mit Zink und Essigsäure [1]) behandelt, wird das Diazoamidobenzol zu Anilin und Amidoanilin oder Phenylhydrazin (siehe dieses weiter unten) reducirt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right. + 4\,H = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Theoretisch interessant ist die oben schon erwähnte Umwandlung des Diazoamidobenzols in das isomere Amidoazobenzol [2]) (vergl. auch dieses S. 376). Sie erfolgt am vollständigsten, wenn Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung mit einer geringen Menge salzsauren Anilins einige Tage stehen gelassen wird. Die Bildung von Amidoazobenzol tritt auch ein, wenn ein Diazobenzolsalz mit Anilin oder einem Anilinsalze zusammentrifft und längere Zeit in Berührung bleibt. In welcher Weise das Anilin bei dieser molecularen Umlagerung wirkt, lässt sich bisher nicht mit Sicherheit feststellen. Baeyer [3]) vermuthet die vorübergehende Bildung von Nitrosoanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO\\H_2\end{matrix}\right\} N$, welches mit Anilin unter Austritt von Wasser Amidoazobenzol bildet.

Die Formeln der beiden Verbindungen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Diazoamidobenzol}} \quad \text{und} \quad \underbrace{C_6H_5N_2C_6 \left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Amidoazobenzol}}$$

geben nur der Idee Ausdruck, dass das Radical $N \left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.$ (Anilid) in $C_6 \left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.$ (Amidophenyl) übergegangen ist. Nicht übersehen darf hierbei werden, dass auch der Atomcomplex (N_2) eine Veränderung erlitten hat, indem angenommen werden muss, dass seine Constitution in den Azoverbindungen eine andere ist, als in den Diazokörpern.

Diazobenzolmetamidobenzoesäure [4]),

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_4COOH\\H\end{matrix}\right.,$$

reiht sich dem Diazoamidobenzol direct an. Zur Darstellung derselben bringt man die wässerigen Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und von Meta-Amidobenzoesäure zusammen und reinigt den hellgelben krystallinischen Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Aether. — Die

[1]) Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 881. [2]) Vergl. besonders Kekulé, Zeitschr. Chem. 1866, 691. [3]) Baeyer u. Caro, Berl. chem. Ges. 7, 966. [4]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 62.

Diazobenzol-Amidobenzoesäure besitzt die Eigenschaften einer schwachen zweisäurigen Base; ihre salzsaure Verbindung bildet mit Platinchlorid das Doppelsalz:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_4COOH\\H\end{matrix}\right. .\,2\,HCl\,.\,PtCl_4,$$

welches in gelblich-weissen Blättchen krystallisirt.

Diazobenzol-Amidobenzoesäureäther,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_4COOC_2H_5\\H\end{matrix}\right.,$$

wird durch Einwirkung von Amidobenzoesäureäther auf salpetersaures Diazobenzol dargestellt, krystallisirt in hellgelben Blättchen und besitzt den Charakter einer schwachen zweisäurigen Base.

Ganz analog der Amidobenzoesäure verhält sich Amidotoluyl- und Amido-Anissäure.

Diazobenzol-Amidonaphtalin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right.$, durch Vermischen von wässerigem salpetersaurem Diazobenzol mit alkoholischem Naphtylamin (S. 368) und Zersetzen des erhaltenen violetten Niederschlags mit Ammoniak erhalten, krystallisirt in rubinrothen Säulen, ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

Diazobenzolimid[1]), $C_6H_5N_3$, ist ein in Wasser nicht, in Alkohol und Aether ziemlich lösliches, gelbes Oel, welches mit Wasserdämpfen und im luftverdünnten Raum ohne Zersetzung überdestillirt.

Das Diazobenzolimid wird durch Behandeln von Diazobenzolperbromid (s. S. 399) mit wässerigem Ammoniak neben Bromammonium erhalten nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NBr\,.\,Br_2 + 4\,NH_3 = 3\,NH_4Br + C_6H_5N_3.$$

Eine interessante Bildungsweise des Körpers ist von Fischer[2]) aufgefunden worden: das weiter unten beschriebene Nitrosoamidoanilin (s. Amidoanilin) erleidet in wässeriger Lösung Zersetzung in Wasser und Diazobenzolimid:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\NO\end{matrix}\right\} N = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\(N_2)''\end{matrix}\right\} N.$$

Diese Entstehungsweise spricht für die in der Gleichung angewandte Constitutionsformel des Benzolimids; der Name desselben ist von Griess gewählt worden, weil er dasselbe für ein Imid hält, dem er die Formel:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4N_2)''\\H\end{matrix}\right\} N$$

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 65. [2]) Berl. chem. Ges. 8, 1009.

beilegt. Als Argument für diese Ansicht giebt er an, dass durch Zersetzung des Diazobenzolperbromids mit Aethylamin

Aethyldiazobenzolimid [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, entstehe; jedoch ist diese Verbindung nicht genauer untersucht, auch ihre Zusammensetzung nicht festgestellt; vielleicht ist sie identisch mit dem S. 406 beschriebenen Diazobenzoläthylamid.

Das Diazobenzolimid ist durch eine für Diazoverbindungen bemerkenswerthe Beständigkeit ausgezeichnet; von Kalilauge, sowie von Salzsäure wird es nicht angegriffen. Nascirender Wasserstoff (durch Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung) führt dasselbe in Anilin und Ammoniak über nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N_2\end{matrix}\right\}N + 8H = 2NH_3 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Substitutionsproducte des Diazobenzolimids sind weiter unten beschrieben.

Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Nitro-Substitutionsproducte [2]) der Diazobenzolverbindungen

entstehen auf ganz analoge Weise, wie die Diazobenzolverbindungen selbst, bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Chlor-, Brom- etc. Derivate des Anilins, resp. deren Salze. Das chemische Verhalten der entstehenden Verbindungen ist dem der Diazobenzolsalze etc. durchweg sehr ähnlich, die Darstellung der einzelnen Salze ganz entsprechend der Gewinnung der Diazobenzolsalze.

Salpetersaures Diazoparachlorbenzol [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\N\end{matrix}\right\}NONO_2$, durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf salpetersaures Parachloranilin (vergl. S. 138) erhalten, krystallisirt in weissen Blättchen; seine wässerige Lösung liefert beim Kochen neben Stickstoff Monochlorphenol, $C_6H_4Cl(OH)$; durch wässerige Jodwasserstoffsäure entsteht Jodchlorbenzol und Stickstoff nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\N\end{matrix}\right\}NONO_2 + HJ = C_6H_4JCl + N_2 + HONO_2.$$

Von anderen Salzen ist das Diazochlorbenzol-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\N\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 66. [2]) Vergl. Griess, Philos. Transact. III, 667 (1864), ferner Zeitschr. Chem. 1866, 201 u. 217; s. auch die Notiz Zeitschr. 1867, 536. Jahresber. 1866, 451. [3]) Jahresber. 1866, 455.

beschrieben; es krystallisirt in gelben Nadeln. Beim Erhitzen (mit Soda) erhält man aus demselben Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$.

Ferner ist das Diazochlorbenzolperbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\N\end{matrix}\right\}NBr . Br_2$, in gelben Prismen erhalten worden; beim Kochen mit Alkohol wird es zersetzt unter Bildung von Chlorbrombenzol, C_6H_4ClBr (Schmelzpunkt 65⁰), und Stickstoff[1].

Salpetersaures Diazodichlorbenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3Cl_2\\N\end{matrix}\right\}NONO_2$, ist aus salpetersaurem Dichloranilin (vergl. S. 141) dargestellt worden; es krystallisirt gut; sein Verhalten ist nicht näher untersucht.

Zeigen schon die Diazochlorbenzolsalze eine etwas grössere Beständigkeit, als die Diazobenzolsalze, so gilt dies in gleichem, wenn nicht verstärktem Maasse, von den Bromderivaten[2]. Salpetersaures Diazoparabrombenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\}NONO_2$, durch Einleiten eines raschen Stroms salpetriger Säure in die wässerige Lösung von salpetersaurem Parabromanilin und durch Ausfällen mit Alkohol und Aether erhalten, krystallisirt in weissen Blättchen; es ist weit beständiger, als salpetersaures Diazobenzol, ist weniger explosiv, als dieses, auch in wässeriger Lösung ziemlich haltbar.

Salzsaures Diazoparabrombenzol-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

ist ein gelber, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit Soda Bromchlorbenzol, C_6H_4BrCl, liefert. Dieses Bromchlorbenzol ist identisch mit dem aus Diazochlorbenzolperbromid erhaltenen Chlorbrombenzol (s. S. 411).

Diazoparabrombenzolbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\}NBr$, durch Einwirkung von Brom auf in Aether gelöstes Diazoamidobrombenzol (s. weiter unten) dargestellt, krystallisirt in weissen, explosiven Schuppen. Zusatz von Brom zu seiner wässerigen Lösung erzeugt das Perbromid,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\}NBr . Br_2,$$

welches gelbe Prismen bildet. Durch kochenden Alkohol, sowie beim

[1]) Das freie Diazochlorbenzol, wahrscheinlich das Hydrat,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\N\end{matrix}\right\}NOH,$$

ist ein höchst explosiver Niederschlag, wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysirbar.

[2]) Jahresber. d. Chem. 1866, 451 ff.

Erhitzen wird dasselbe unter Bildung von Paradibrombenzol (Schmelzpunkt 89⁰) zerlegt, welches identisch mit dem durch directe Einwirkung von Brom aus Benzol dargestellten ist[1].

Schwefelsaures Diazoparabrombenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\} NOSO_2OH$, bildet weisse Prismen und ist so beständig, dass es durch Verdunsten seiner wässerigen Lösung krystallisirt erhalten wird.

Durch Kochen mit Wasser werden die Diazoparabrombenzolsalze in Stickstoff, Parabromphenol und die betreffende Säure zerlegt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\} NONO_2 + H_2O = N_2 + C_6H_4BrOH + HONO_2.$$

Alkohol wird in der Wärme zu Aldehyd oxydirt, während das betreffende Salz in Stickstoff, Brombenzol und Säure zerfällt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\} NOSO_2OH + C_2H_5OH = C_2H_4O + N_2 + C_6H_5Br + SO_2(OH)_2.$$

Wässerige Jodwasserstoffsäure bewirkt die Bildung von Jodbrombenzol, C_6H_4JBr (Schmelzpunkt 90⁰), neben Stickstoff und der betr. Säure.

Auch die Kalium- und Silber-Verbindung des Diazobrombenzols sind erhalten worden; aus ersterer wird durch verdünnte Essigsäure das freie Diazobrombenzol (wahrscheinlich das Hydrat, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\} NOH$) in gelben, äusserst zersetzbaren, explosiven Nadeln ausgeschieden; es kann nicht analysirt werden.

Dibromderivate: Salpetersaures Diazodibrombenzol,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3Br_2\\N\end{matrix}\right\} NONO_2,$$

aus salpetersaurem Dibromanilin (α-Dibromanilin, s. dies Lehrb. III, 1, S. 145) durch salpetrige Säure gewonnen, bildet ziemlich beständige weisse Prismen, kann sogar aus Wasser und Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Durch Kochen mit Wasser entsteht merkwürdigerweise Dibrombenzol statt Dibromphenol[2]. — Diazodibrombenzolperbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_3Br_2\\N\end{matrix}\right\} NBr . Br_2$, in langen Nadeln krystallisirend, liefert beim Kochen mit Alkohol Tribrombenzol, $C_6H_3Br_3$.

[1]) Aus salpetersaurem Metabromanilin (s. dies Lehrb. III, 1, 144) ist auf bekanntem Wege Diazometabrombenzolperbromid, dem obigen isomer, dargestellt; dasselbe liefert beim Erhitzen mit Alkohol flüssiges Metadibrombenzol (Wurster u. Grubenmann, Berl. chem. Ges. 7, 419).

[2]) Wroblevsky, Berl. chem. Ges. 7, 1061.

Jodderivate: Salpetersaures Diazojodbenzol,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\N\end{matrix}\right\} NONO_2,$$

aus salpetersaurem Monojodanilin (s. S. 151) dargestellt, bildet weisse Prismen (oder Nadeln); es wird, wie auch das schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\N\end{matrix}\right\} NOSO_2OH,$$

durch kochendes Wasser unter Bildung von Stickstoff und Jodphenol zersetzt. Das Platinchloriddoppelsalz, sowie Diazojodbenzolperbromid, sind krystallinische Verbindungen, welche sich den entsprechenden Chlor- und Brom-Derivaten genau analog verhalten.

Cyanderivate: Salpetersaures Diazocyanbenzol[1]),

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4CN\\N\end{matrix}\right\} NONO_2,$$

ist durch Einleiten salpetriger Säure in eine, viel Salpetersäure enthaltende Lösung von salpetersaurem Cyananilin in sehr explosiven Prismen erhalten worden, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. — Wässerige Jodwasserstoffsäure bewirkt die Bildung von Jodbenzonitril, C_6H_4JCN. — Monochlorbenzonitril, C_6H_4ClCN [2]), entsteht beim Erhitzen des salzsauren Diazocyanbenzol-Platinchlorids,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4CN\\N\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4.$$

Durch Kochen der wässerigen Lösung von schwefelsaurem Diazocyanbenzol entsteht Metacyanphenol (Oxybenzoesäurenitril), $C_6H_4(OH)CN$ (Schmelzpunkt 82°).

Nitroderivate: Ausgehend von den beiden isomeren Nitroanilinen, dem Meta- und Para-Nitroanilin (s. dies Lehrb. III, 1, 153) hat Griess [3]) zwei Reihen von einander isomerer Diazonitrobenzolverbindungen dargestellt, deren chemisches Verhalten bei Zersetzungen besonderes Interesse beansprucht.

Die aus dem Metanitroanilin gewonnenen Körper sollen einfach als Diazonitrobenzolverbindungen aufgeführt werden (Griess nennt dieselben β-Diazonitrobenzolverbindungen).

Diazonitrobenzolsalze: Salpetersaures Diazonitrobenzol,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\} NONO_2,$$

aus salpetersaurem Nitroanilin (genau wie salpetersaures Diazobenzol) dargestellt, bildet weisse lange Nadeln, welche durch Kochen mit Wasser

[1]) Griess, Berl. chem. Ges. 2, 369 und 8, 859. [2]) Ob dies derselbe Körper ist, welcher durch Einwirkung von PCl_5 auf Salicylsäurenitril, C_6H_4OHCN, entsteht, ist sehr fraglich. [3]) Jahresber. d. Chem. 1866, 456.

unter partieller Verharzung zersetzt werden. Aus der Lösung wird durch Aether Metanitrophenol [1]), $C_6H_4(NO_2)OH$, gewonnen. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff erhält man dasselbe Jodnitrobenzol, $C_6H_4JNO_2$ (Schmelzpunkt 171,5⁰), welches aus Jodbenzol durch Salpetersäure dargestellt ist. — Das salzsaure Diazonitrobenzol-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

in schwer löslichen, gelben Nadeln krystallisirend, liefert beim Erhitzen Chlornitrobenzol (vom Schmelzpunkt 83⁰). — Das Perbromid,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\} NBr . Br_2,$$

welches orangerothe Prismen bildet, wird durch siedenden Alkohol unter Bildung von Bromnitrobenzol, $C_6H_4Br(NO_2)$ (Schmelzpunkt 125⁰), zersetzt; dieses ist identisch mit dem durch Salpetersäure aus Brombenzol erhaltenen Product.

Salpetersaures Diazoparanitrobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\} NONO_2$, krystallisirt in Säulen, wird durch wässerige Jodwasserstoffsäure zersetzt unter Bildung von Parajodnitrobenzol, $C_6H_4J(NO_2)$ (Schmelzpunkt 34⁰).

Das Platinchloriddoppelsalz des Diazoparanitrobenzols liefert, mit Soda erhitzt, Parachlornitrobenzol, $C_6H_4ClNO_2$ (Schmelzpunkt 146⁰). — Das Diazoparanitrobenzolperbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\} NBr . Br_2$, in orangegelben Prismen krystallisirend, wird durch kochenden Alkohol unter Bildung von Parabromnitrobenzol (Schmelzpunkt 56⁰) zerlegt.

In Folge der ziemlich glatt verlaufenden Zersetzungen, welche die Substitutionsderivate der Diazobenzolsalze erleiden, ist man im Stande, eine Reihe von Abkömmlingen des Benzols zu erhalten, welche wiederum den Ausgangspunkt zur Darstellung neuer Körper bilden. So gelingt es leicht, aus den Para-Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-benzolen durch Reduction die entsprechenden Para-, Chlor-, Brom-, Jod-Aniline zu gewinnen u. s. f.

Substitutionsproducte des Diazoamidobenzols.

In den durch Eintritt von Atomen oder Atomgruppen in das Diazoamidobenzol entstehenden Derivaten desselben finden sich die wesentlichen Eigenschaften des letzteren (vergl. S. 406) wieder. Das chemische Verhalten, sowie die Bildungsweisen der Abkömmlinge, entsprechen auf das genaueste

[1]) Fittig u. Bantlin, Berl. chem. Ges. 7, 179.

den Reactionen des Diazoamidobenzols. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung substituirter Aniline erhält man Körper, welche dasselbe Radical, z. B. $(C_6H_4Cl)'$, $(C_6H_4Br)'$ zweimal enthalten.

Die andere Methode, welche auf Vereinigung eines substituirten Anilins mit einer Diazobenzolverbindung beruht, gestattet die Darstellung der „gemischten Diazoamidoverbindungen".

Das Diazoamidobenzol zeigt (S. 407) schwach saure und noch schwächere basische Eigenschaften. Die ersteren treten schärfer bei den Substitutionsproducten hervor, während ihre Fähigkeit, schwach basisch zu wirken, abgeschwächt wird. Dass der Eintritt der electronegativen Elemente Cl, Br, J und des Radicals (NO_2) den sauren Charakter verstärkt, ist nicht auffallend.

Diazoamidochlorbenzol [1], $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right.$, bildet gelbe, bei 124,5° schmelzende Blättchen; es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung von Parachloranilin.

Diazoamidodichlorbenzol [2], $\left.\begin{matrix}C_6H_3Cl_2\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_3Cl_2\\H\end{matrix}\right.$, scheidet sich in haarfeinen, gelben Nadeln aus, wenn salpetrige Säure in die alkoholische Lösung von Dichloranilin (s. S. 141) geleitet wird; es ist in Wasser gar nicht, in Alkohol und in Aether schwer löslich, schmilzt bei 126,5°. Als Säure löst sich dasselbe in alkoholischer Kalilauge und wird durch Zusatz von andern Säuren unverändert abgeschieden.

Diazoamidobrombenzol [3], $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right.$, krystallisirt in gelbrothen, glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 145° schmelzen; es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Alkohol gelöstes Parabromanilin, sowie durch Zusammenbringen von salpetersaurem Diazobrombenzol und Monobromanilin. — Als schwache Base vermag es mit Salzsäure und Platinchlorid ein Doppelsalz zu bilden:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right. . 2\,HCl\,.\,PtCl_4,$$

welches in gelben Nadeln krystallisirt.

Diazoamidodibrombenzol [4], $\left.\begin{matrix}C_6H_3Br_2\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_3Br_2\\H\end{matrix}\right.$, aus Dibromanilin (s. S. 145) entstehend, bildet goldgelbe Nadeln; es besitzt deutlich saure Eigenschaften.

[1] Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 271. [2] Griess, daselbst 275. [3] Griess, daselbst 269. [4] Griess, daselbst 276.

Diazoamidonitrobenzol[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\H\end{matrix}\right.$, durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Meta-Nitroanilin erhalten, bildet, aus viel Alkohol krystallisirt, gelbe, bei 224,5^0 schmelzende Nadeln. Das isomere Diazoamidoparanitrobenzol, in gleicher Weise aus Paranitroanilin dargestellt, krystallisirt in rothen Prismen, schmilzt bei 195,5^0. Durch Einwirkung von Brom entsteht neben Tribromnitroanilin das S. 414 beschriebene Diazoparanitrobenzolperbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\}NBr\,.\,Br_2$.

Gemischte Diazoamidoverbindungen.

Da Diazoamidoverbindungen sich durch Einwirkung von Anilin und seinen Derivaten auf Diazobenzolsalze und deren Abkömmlinge sehr leicht bilden, so kann es nicht schwer fallen, eine grosse Zahl gemischter Verbindungen darzustellen, welche zugleich interessante Isomerieverhältnisse erwarten lassen. Bisher sind nur wenige Körper dieser Classe dargestellt worden.

Diazobenzol-amidobrombenzol[2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right.$, durch Einwirkung von Parabromanilin auf salpetersaures Diazobenzol gewonnen, bildet gelbe Blättchen oder Nadeln. — Die Entstehung wird durch die folgende Gleichung versinnlicht:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NONO_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_3\end{matrix}\right\}NONO_2.$$

Das mit obiger Verbindung gleich zusammengesetzte Diazobrombenzolamidobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right.$, welches durch die Einwirkung von Anilin auf salpetersaures Diazobrombenzol erhalten wird, ist nach Griess[3]) merkwürdigerweise nicht isomer mit Diazobenzolamidobrombenzol, sondern identisch, wie sich aus physikalischem und chemischem Verhalten ergiebt. — Ob man in diesem Falle eine Umlagerung im Molecül annehmen darf, muss unerörtert bleiben, ebenso die Frage, ob die Constitution der Diazoverbindungen im Allgemeinen nach Erkenntniss dieser Thatsache anders aufgefasst werden muss.

Andere gemischte Diazoamidoverbindungen werden weiter unten beschrieben werden.

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **121**, 271. [2]) Griess, daselbst **137**, 60. [3]) Berl. chem. Ges. **7**, 1619.

Substitutionsproducte des Diazobenzolimids[1])

entstehen durch Behandlung der oben beschriebenen Perbromide substituirter Diazobenzole mit wässerigem Ammoniak. Das Diazochlorbenzolimid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ (N_2)'' \end{matrix}\right\} N$, aus Diazochlorbenzolperbromid (S. 411) erhalten, bildet leicht schmelzbare Krystalle. — Diazobrombenzolimid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ (N_2) \end{matrix}\right\} N$, ist in reinem Zustande eine bei 20° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystallmasse. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird dasselbe nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ (N_2) \end{matrix}\right\} N + 8H = \left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2NH_3$$

in Monobromanilin (vergl. S. 144) und Ammoniak umgewandelt.

Als Diazoäthylbrombenzolimid, $C_6H_3(C_2H_5)BrN_3$, hat Griess einen Körper beschrieben, welcher durch Einwirkung von Aethylamin auf Diazobrombenzolperbromid entsteht; jedoch ist seine Zusammensetzung höchst zweifelhaft (vergl. Diazoäthylbenzolimid S. 410). — Das Gleiche gilt von dem bei Anwendung von Anilin sich bildenden Phenyldiazobrombenzolimid, welchem nach Griess die Zusammensetzung $C_6H_3(C_6H_5)BrN_3$ zukommt.

Diazojodbenzolimid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4J \\ (N_2) \end{matrix}\right\} N$, bildet gelblich-weisse, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle.

Diazocyanbenzolimid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CN \\ (N_2) \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 57° schmelzenden Nadeln, ist in Wasser, wie alle hierhergehörenden Imide, unlöslich.

Diazonitrobenzolimid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ (N_2) \end{matrix}\right\} N$, wird in gelben, bei 71° schmelzenden, in heissem Alkohol und Aether leicht löslichen Platten erhalten; das isomere Diazoparanitrobenzolimid krystallisirt in orangerothen, bei 52° schmelzenden Nadeln.

Verbindungen und Derivate der Diazophenole.

In gleicher Weise, wie aus Salzen des Anilins, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, durch Einwirkung salpetriger Säure Salze des Diazobenzols entstehen, wird salz-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1866, 452 ff.

saures Oxyanilin oder Amidophenol, $\left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, in salzsaures Diazophenol, $\left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ N \end{matrix}\right\} NCl$, umgewandelt. Da nun mehrere, mindestens drei isomere Amidophenole existiren (von denen zwei dargestellt sind), so müssen auch ebensoviel Reihen isomerer Diazophenolverbindungen bestehen. — Bisher sind Verbindungen zweier Diazophenole erhalten worden.

Während die freien Diazophenole für sich nicht zu bestehen scheinen, ist es möglich, Substitutionsproducte derselben in freiem Zustande darzustellen; einige derselben, das Diazonitro-, das Diazodinitro- und das Diazonitrochlor-phenol, waren die zuerst bekannt gewordenen Repräsentanten der Diazokörper.

Diazophenole.

Die beiden isomeren Amidophenole (s. dies Lehrb. III, 1, S. 166), welche zur Gewinnung der Diazophenolsalze dienen, werden durch Reduction der beiden Nitrophenole gewonnen; dem nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen entspricht das Amidophenol (Paraverbindung), dem flüchtigen das Iso- oder Ortho-Amidophenol. Zur Darstellung [1]) der salzsauren Diazophenole wird das betreffende salzsaure Amidophenol mit absolutem Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt ist, übergossen; aus der anfangs indigblauen, dann braunen Lösung wird durch Aether das betreffende salzsaure Diazophenol ausgeschieden. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + HONO = 2H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ N \end{matrix}\right\} NCl.$$

Salpetersaures Paradiazophenol entsteht auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine gut abgekühlte ätherische Phenollösung [2]); gleichzeitig bilden sich beträchtliche Mengen der beiden Nitrophenole [3]). — Dasselbe Salz erhält man durch Einwirkung salpetriger Säure auf in Aether gelöstes Nitrosophenol [4]); die Hauptreaction erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NO)OH + 3HONO = H_2O + HONO_2 + \left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ N \end{matrix}\right\} NONO_2.$$

Salzsaures Paradiazophenol krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, welche Krystallwasser enthalten, dieses aber schnell an der Luft

[1]) Schmitt u. Cook, Jahresber. d. Chem. 1868, 741. [2]) Weselsky, Berl. chem. Ges. 8, 98 und 9, 1159. [3]) Die Entstehung der letzteren findet ihre Erklärung darin, dass Salpetersäure erzeugt wird, welche auf Phenol einwirkt. [4]) Jaeger, Berl. chem. Ges. 8, 895.

verlieren; es ist in Alkohol leichter löslich, als das isomere salzsaure Orthodiazophenol, welches lange Nadeln bildet.

Beide Verbindungen erleiden analoge Zersetzungen, jedoch resultiren isomere Producte. Durch Jodwasserstoffsäure entstehen die entsprechenden Jodphenole; durch Salzsäure, oder besser durch Erhitzen der Platinchloriddoppelsalze, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ N \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, werden Chlorphenole erhalten, und zwar aus der Orthoverbindung das Orthochlorphenol Dubois' (Siedepunkt 218°), aus der andern das Parachlorphenol vom Siedepunkt 180°. Die salzsauren Diazophenole sind sehr unbeständig; sie können schon im Wasserbade verpuffen. Durch Kochen in schwefelsaurer Lösung zerfällt das Paradiazophenol wesentlich in Hydrochinon und Stickstoff:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ N \end{matrix}\right\} NOSO_2OH + H_2O = C_6H_4(OH)_2 + N_2 + SO_2O_2H_2.$$

Eine Isolirung der Diazophenole, welchen nach Analogie ihrer weiter unten beschriebenen Derivate die Formel $C_6H_4ON_2$ zukommen würde, ist nicht möglich gewesen.

Substitutionsproducte des Diazophenols.

Die hier abzuhandelnden Verbindungen entstehen aus Derivaten des Phenols, welche ausser Amid Chlor oder das Radical NO_2 enthalten, durch die Einwirkung von salpetriger Säure.

Diazodichlorphenol[1]), $C_6(OH)Cl_2H(N_2)''$, wird als gelbbraunes Pulver erhalten, wenn in die wässerige oder alkoholische Lösung von salzsaurem Amidodichlorphenol, $\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl_2OH \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, salpetrige Säure eingeleitet wird.

Das Diazodichlorphenol kann, wie die anderen Chlor- und Nitro-Derivate des Diazophenols, in freiem Zustande bestehen. Man darf dasselbe wohl am einfachsten als Dichlorphenol, $C_6H_3Cl_2OH$, auffassen, in welchem zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige, den Diazokörpern eigenthümliche Doppelatom $(N_2)''$ ersetzt sind. Ob eines dieser Wasserstoffatome das des Hydroxyls ist, bleibt noch unentschieden. Die Chlor- und Nitro-Derivate des Diazophenols besitzen nicht mehr die Fähigkeit, als schwache Basen Salze zu bilden.

Diazonitrophenol[2]), $C_6(OH)(NO_2)H_2(N_2)$, wird durch Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung von Amidonitrophenol

1) Schmitt u. Glutz, Berl. chem. Ges. **2**, 51. 2) Griess, Ann. Chem. Pharm. **106**, 123 und **113**, 211.

(s. dies Lehrb. I, 430), $C_6H_3NH_2(NO_2)OH$, erhalten, bildet gelbbraune Krystallkörner; aus Wasser, mit dem es sich partiell zersetzt, krystallisirt es in kleinen gelben Säulen. In kalter Salz-, sowie Schwefel-säure ist es ohne Zersetzung löslich. — Durch längeres Erwärmen seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung wird das Diazonitrophenol unter Stickstoffentwicklung zerlegt, jedoch nicht in glatter Weise. In trocknem Zustande ist dasselbe höchst explosiv.

Diazodinitrophenol [1], $C_6(OH)(NO_2)_2H(N_2)$, wird durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Amidodinitrophenol, $C_6H_2NH_2(NO_2)_2OH$, in glänzenden Krystallen erhalten, welche, umkrystallisirt, in messinggelbe Blättchen übergehen. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich; von Mineralsäuren wird es ohne Zersetzung gelöst, überhaupt zeigt es einen ziemlich hohen Grad von Beständigkeit, nur im trocknen Zustande ist es sehr explosiv.

Durch längeres Kochen mit Wasser wird das Diazodinitrophenol in nicht genau erforschter Weise zersetzt; beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit kohlensaurem Kali bildet sich Dinitrophenol neben Stickstoff und Aldehyd nach der Gleichung:

$$C_6(OH)(NO_2)_2H(N_2) + C_2H_5OH = \underbrace{C_6H_3(NO_2)_2OH}_{\text{Dinitrophenol.}} + N_2 + C_2H_4O$$

Das Dinitrophenol zersetzt sodann das kohlensaure Kali unter Bildung seines Kaliumsalzes. — Durch Jodwasserstoff entsteht aus Diazodinitrophenol Joddinitrophenol, $C_6H_2J(NO_2)_2OH$, neben Stickstoff.

Diazochlornitrophenol [2], $C_6(OH)ClNO_2H(N_2)$, durch Einwirkung salpetriger Säure auf Amidochlornitrophenol,

$$C_6H_2Cl(NH_2)(NO_2)OH,$$

in alkoholischer Lösung erhalten, krystallisirt aus Alkohol in braunrothen Säulen, aus Aether in Nadeln, aus Wasser in grüngelben Blättchen; in starken Säuren ist es unverändert löslich, beim Erwärmen für sich beständiger, als die anderen Diazophenolderivate. Das Diazochlornitrophenol wird durch Erhitzen seiner alkalischen Lösung mit Alkohol unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Chlornitrophenol, $C_6H_3Cl(NO_2)OH$, zersetzt.

Als Derivate der Diazophenole, und zwar als Salze ihrer Sulfonsäuren, können die durch Kochen der Lösungen von salzsaurem Paradiazophenol resp. Orthodiazophenol mit saurem schwefligsaurem Kali [3]) entstehenden Salze, $\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\N\end{matrix}\right\}NSO_2OK$, betrachtet werden.

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **113**, 205. [2]) Griess, daselbst S. 215.
[3]) Schmitt u. Glutz, Berl. chem. Ges. **2**, 51.

Das paradiazophenolsulfonsaure Kali krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in goldgelben Schüppchen, das orthodiazophenolsulfonsaure Salz ohne Wasser in hellgelben Nadeln.

Diazoanisolverbindungen und Derivate.

Von den Amidoanisolen (s. S. 169 ff.), sowie deren Abkömmlingen, können zahlreiche Diazoverbindungen abgeleitet werden; untersucht sind nur wenige derselben.

Salpetersaures Diazoanisol[1]), $\left.\begin{array}{r}C_6H_4(OCH_3)\\N\end{array}\right\} N(ONO_2)$, welches als methylirter Abkömmling des salpetersauren Paradiazophenols aufzufassen ist, wird, wie dieses, durch Einwirkung salpetriger Säure auf mit wenig Wasser angerührtes salpetersaures Paranisidin,

$$\left.\begin{array}{r}C_6H_4(OCH_3)\\H_3\end{array}\right\} N(ONO_2),$$

erhalten; das Reactionsproduct wird nach dem Auspressen mit Aether-Alkohol ausgewaschen; es krystallisirt in farblosen, breiten Nadeln. Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{array}{r}C_6H_4(OCH_3)\\N\end{array}\right\} NOSO_2OH$, ist dem salpetersauren sehr ähnlich. Durch Erhitzen mit Wasser bildet sich Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$, nicht der Methyläther desselben, $C_6H_4(OCH_3)(OH)$.

Salpetersaures Diazonitranisol[2]),

$$\left.\begin{array}{r}C_6H_3NO_2(OCH_3)\\N\end{array}\right\} N(ONO_2),$$

wird in weissen Plättchen erhalten, wenn die mit salpetriger Säure behandelte alkoholische Lösung von salpetersaurem Nitranisidin (vergl. S. 170) mit Aether versetzt wird.

Diazonitranisolperbromid, $\left.\begin{array}{r}C_6H_3NO_2(OCH_3)\\N\end{array}\right\} NBr.Br_2$, krystallisirt in kleinen gelben Tafeln. Die wässerigen Lösungen der Diazonitranisolsalze werden durch Kochen nur schwer, auch nicht glatt, zersetzt; das Perbromid liefert beim Erhitzen mit Alkohol Nitrobromanisol,

$$C_6H_3BrNO_2(OCH_3).$$

Das in orangerothen Prismen aus heissem Wasser krystallisirende Platinchloriddoppelsalz, $\left(\left.\begin{array}{r}C_6H_3NO_2(OCH_3)\\N\end{array}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, zerfällt, mit Soda

[1]) Salkowsky, Berl. chem. Ges. 7, 1009. [2]) Griess, Proc. Royal Soc. 3, 716; Jahresber. d. Chem. 1866, 459.

erhitzt, unter Bildung von Chlornitranisol. — Diazonitranisolimid,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2(OCH_3) \\ (N_2) \end{matrix}\right\} N,$$

aus dem Perbromid (s. oben) durch wässeriges Ammoniak entstehend, bildet blassgelbe, nach Bittermandelöl riechende Nadeln.

Diazoamidonitranisol[1]),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)OCH_3 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)OCH_3 \\ H \end{matrix}\right.,$$

wird direct durch Einleiten salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Nitranisidin in kleinen gelben Krystallen erhalten, welche in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur schwer löslich, übrigens ziemlich beständig sind. Durch Kochen mit starker Salzsäure entsteht neben salzsaurem Nitranisidin wahrscheinlich Nitrooxyanisol,

$$C_6H_3(NO_2)OH(OCH_3).$$

Diazotoluolverbindungen.

Wie die Diazobenzolverbindungen von dem Anilin, resp. seinen Salzen abgeleitet werden, so die Diazotoluolderivate von dem homologen Toluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, oder seinen Salzen. Dieses existirt nun in drei isomeren Modificationen (vergl. dies Lehrb. III, 1, S. 214, 218 und 229); demzufolge sind mindestens drei Reihen isomerer Diazotoluolverbindungen als existenzfähig anzunehmen. Die bisherigen Angaben beziehen sich nur auf die aus dem Paratoluidin gewonnenen Diazokörper.

Salpetersaures Diazotoluol, $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ N \end{matrix}\right\} N(ONO_2)$, durch Einwirkung salpetriger Säure auf kalte wässerige Lösung von salpetersaurem Toluidin[2]) dargestellt, wird durch Zusatz von Alkohol und Aether in weissen Nadeln ausgeschieden. — Schwefelsaures Diazotoluol,

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ N \end{matrix}\right\} NOSO_2OH,$$

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 278.

[2]) Griess, Jahresber. d. Chem. 1866, 458. Wird das isomere salpetersaure Methylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NONO_2$, der Einwirkung salpetriger Säure ausgesetzt, so wird ein Theil desselben unter Bildung von Methylalkohol, Wasser und salpetersaurem Diazobenzol zerlegt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NONO_2 + HONO = CH_3OH + H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N(ONO_2).$$

bildet glänzende Nadeln oder Prismen. Beide Salze zerfallen beim Kochen mit Wasser in Stickstoff, Parakresol, $C_6H_4(CH_3)OH$ (Siedepunkt 198°, Schmelzpunkt 36° [1]), und die betreffende Säure. — Das Platinchlorid-Doppelsalz, $\left(\begin{matrix}C_7H_7\\N\end{matrix}\right\} NCl\Big)_2 . PtCl_4$, in gelben, kleinen Prismen krystallisirend, wird beim Erhitzen mit Soda unter Bildung von Monochlortoluol, $C_6H_4ClCH_3$, zerlegt.

Die von dem Ortho- und Meta-toluidin sich ableitenden Diazoverbindungen sind nicht genau untersucht, nur vorübergehend dargestellt worden, um durch Zersetzung ihrer Salze mit Wasser Ortho- und Meta-Kresol zu gewinnen.

Diazoamidotoluol [2], $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\N\end{matrix}\right\} NN \left\{\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right.$, ist, wie das Diazoamidobenzol, durch Einleiten salpetriger Säure in alkoholische, mit Aether versetzte Paratoluidinlösung erhalten worden; es krystallisirt in gelben Nadeln, zeigt noch schwach basische Eigenschaften, da das Doppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_7H_7\\N\end{matrix}\right\} NN \left\{\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right.\right) 2HCl . PtCl_4$, welches gelbe Blättchen bildet, leicht zu gewinnen ist. — Mit Salzsäure erwärmt, zerfällt das Diazoamidotoluol in Parakresol, Toluidin und Stickstoff. — Während das in allen Reactionen sonst dem Diazoamidotoluol entsprechende Diazoamidobenzol leicht in das isomere Amidoazobenzol umgewandelt wird (s. S. 408), ist eine analoge Umlagerung des Diazoamidotoluols nicht [3]) beobachtet worden.

Das durch Einwirkung von salpetersaurem Diazotoluol auf Anilin erhaltene Diazotoluolamidobenzol, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\N\end{matrix}\right\} NN \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right.$, ist gleich zusammengesetzt mit Diazobenzolamidotoluol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NN \left\{\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right.$, welches aus Toluidin und salpetersaurem Diazobenzol dargestellt ist. Nach ihrer Entstehungsweise sollte man beide Körper für isomer halten, wie dies auch früher angenommen wurde; neuerdings [4]) sind sie als identisch erkannt worden (vergl. den analogen Fall S. 416).

Chlor-, Brom-, Jod-Substitutionsproducte der Diazotoluolverbindungen sind bisher nicht beschrieben.

Diazoderivate der höheren Homologen des Benzols sind noch nicht untersucht worden.

[1]) Privatmittheilung von Ihle, welcher nach dem Verfahren von V. Meyer (S. 398) 75 Proc. Parakresol aus Paratoluidin und ca. 70 Proc. Orthokresol aus Orthotoluidin erhielt. [2]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **121**, 277. [3]) Vergl. Hofmann u. Geyger, Berl. chem. Ges. **5**, 476. [4]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 60 und Berl. chem. Ges. **7**, 1619.

Salzsaures Paradiazokresol [1]) (Paraoxydiazotoluol),

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)OH\\ N\end{matrix}\right\}NCl,$$

aus der alkoholischen Lösung von salzsaurem Paramidokresol (vergl. S. 235) durch Einwirkung salpetriger Säure erhalten, ist nicht rein dargestellt; das Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_7H_7O\\ N\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt dem Platinsalmiak ähnlich; beim Erhitzen mit Soda liefert dasselbe ein Chlorkresol, $C_6H_3Cl(CH_3)OH$.

Tetrazodiphenylverbindungen.

Man sollte erwarten, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf ein Salz des Phenylendiamins oder seiner Homologen Tetrazoderivate entstehen würden nach der Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4\\ H_6\end{matrix}\right\}N_2(ONO_2)_2}_{\text{Salpetersaures Phenylendiamin.}} + 2\,HONO = 4\,H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_4\\ N'''\\ N'''\end{matrix}\right\}N_2(ONO_2)_2$$

Jedoch bilden sich je nach der Natur des angewandten Phenylendiamins verschiedene Azoderivate (vergl. Triamidoazobenzol, S. 377, und Amidoazophenylen, S. 392). Dagegen sind aus Benzidin (Diamidodiphenyl, s. S. 307) wohl charakterisirte Tetrazokörper [2]) dargestellt.

Salpetersaures Tetrazodiphenyl,

$$(C_{12}H_8N_4)(ONO_2)_2 = \begin{cases}\left.\begin{matrix}N\\ C_6H_4\end{matrix}\right\}NONO_2\\ \left.\begin{matrix}C_6H_4\\ N\end{matrix}\right\}NONO_2\end{cases},$$

welches als Ausgangspunkt der übrigen Verbindungen dient, bildet gelblich weisse, leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether lösliche Nadeln. Die ziemlich explosive Verbindung wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässerige Lösung von salpetersaurem Benzidin dargestellt, und durch Zusatz von Alkohol und Aether ausgefällt.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\ H_6\end{matrix}\right\}N_2(ONO_2)_2 + 2\,HONO = 4\,H_2O + \left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\ N_2\end{matrix}\right\}N_2(ONO_2)_2.$$

[1]) P. Wagner, Berl. chem. Ges. 7, 1272. [2]) Griess, Jahresber. d. Chem. 1864, 435.

Das schwefelsaure Tetrazodiphenyl, in weissen Nadeln krystallisirend, besitzt nach Griess die Zusammensetzung:

$$2\,C_{12}H_6N_4 \,.\, 3\,H_2SO_4.$$

Die Zersetzungen dieser Salze, sowie des Perbromids sind ganz analog denen der Diazoverbindungen. Das salpetersaure Tetrazodiphenyl zerfällt durch Kochen mit Wasser in Stickstoff, freie Säure und Diphenylalkohol nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\N_2\end{matrix}\right\} N_2(ONO_2)_2 + 2\,H_2O = N_4 + 2\,HONO_2 + \left\{\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\right..$$

Das schwefelsaure Salz, mit Alkohol erhitzt, liefert neben Stickstoff, Aldehyd und Schwefelsäure Diphenyl, $\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.$. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entstehen mehrere Sulfonsäuren, deren Constitution noch nicht festgestellt ist.

Das Tetrazodiphenylperbromid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\N_2\end{matrix}\right\} N_2Br_2 \,.\, Br_4$, zerfällt beim Erhitzen in Brom, Stickstoff und Dibromdiphenyl (vom Schmelzpunkt 164°), welches identisch ist mit dem von Fittig[1]) direct aus Diphenyl durch Einwirkung von Brom erhaltenen:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\N_2\end{matrix}\right\} N_2Br_2 \,.\, Br_4 = C_{12}H_8Br_2 + Br_4 + N_4.$$

Mit wässerigem Ammoniak zersetzt sich das Perbromid unter Bildung von Bromammonium und Tetrazodiphenylimid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\(N_4)\end{matrix}\right\} N_2$, welches aus heissem Alkohol in gelblichen, explosiven Blättchen krystallisirt.

Tetrazodiphenylamidobenzol[2]) (Tetrazodiphenylphenylamid)

$$= \left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\N_2\end{matrix}\right\} N_2 \left(N \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right.\right)_2,$$

entsteht durch Vermischen einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Tetrazodiphenyl mit Anilin; es krystallisirt in lanzettförmigen Blättchen.

Diazonaphtalinverbindungen.

Salpetersaures Diazonaphtalin[3]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\} NONO_2$, entsteht durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf befeuchtetes salpetersaures Naphtylamin (S. 354) nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\} N(ONO_2) + HONO = 2\,H_2O + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\} N(ONO_2).$$

[1]) Jahresber. d. Chem. 1864, 521. [2]) Griess, Jahresber. d. Chem. 1864, 436. [3]) Griess, Jahresber. d. Chem. 1866, 459.

Dasselbe krystallisirt in leicht löslichen, explosiven Nadeln.

Das Perbromid des Diazonaphtalinbromids, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\}NBr.Br_2$, wird in orangegelben Krystallen erhalten; durch Behandlung desselben mit Ammoniak bildet sich Diazonaphtalinimid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\(N_2)\end{matrix}\right\}N$, welches mit Wasserdämpfen als gelbes Oel übergeht.

Die wässerige Lösung des salpetersauren Diazonaphtalins zerfällt beim Kochen in Stickstoff, Salpetersäure und Naphtol vom Schmelzpunkt 91° (neben einem harzigen Zersetzungsproduct) wesentlich nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\}N(ONO_2) + H_2O = N_2 + HONO_2 + C_{10}H_7(OH).$$

Diazoamidonaphtalin[1], $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right.$, krystallisirt in gelbbraunen Blättchen, die bei etwa 100° schmelzen, höher erhitzt explodiren; es entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in die kalte alkoholische Lösung von Naphtylamin; am einfachsten ist die Darstellung durch Zersetzung von salzsaurem Naphtylamin mit einer schwach alkalischen Lösung von salpetrigsaurem Kali.

Das Diazoamidonaphtalin wird durch Säuren sehr leicht zerlegt unter Bildung eines Naphtylaminsalzes, von Naphtol und Stickstoff im Sinne folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right. + H_2O + HCl = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$$
$$+ C_{10}H_7(OH) + N_2.$$

Diazodiamidonaphtalin[2], $C_{10}H_7N_3$, isomer mit dem oben beschriebenen Diazonaphtalinimid, wird eine Verbindung genannt, welche durch die Einwirkung salpetriger Säure auf β-Naphtylendiamin (S. 360) entsteht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + HNO_2 = 2H_2O + C_{10}H_7N_3.$$

Diese Diazoverbindung ist ziemlich beständig, in Wasser unlöslich, aus Benzol oder heissem Alkohol krystallisirbar. Mit Säuren bildet sie sehr unbeständige Salze.

Salpetersaures α-Diazoanthrachinon[3], $C_{14}H_7O_2N_2(ONO_2)$, durch Einleiten salpetriger Säure in die ätherische Lösung von α-Amidoanthrachinon, $C_{14}H_7O_2(NH_2)$, entstehend, ist ein blassrothes Pulver, wel-

[1] Martius, Zeitschr. Chem. 1866, 137. [2] de Aguiar, Berl. chem. Ges. 7, 315. [3] Böttger u. Petersen, Journ. pr. Chem. [2], 6, 367.

ches durch Kochen mit Wasser in Stickstoff, Salpetersäure und Oxyanthrachinon zerfällt nach der Gleichung:

$$C_{14}H_7O_2N_2(ONO_2) + H_2O = N_2 + HONO_2 + C_{14}H_7O_2(OH).$$

Durch Einwirkung salpetriger Säure auf das α-Diamidoanthrachinon, $C_{14}H_6O_2(NH_2)_2$, in ätherischer Lösung erhält man ein Product, welches als Dinitrosoamidoanthrachinon [1]), $C_{14}H_6O_2\left(N\begin{cases}NO\\H\end{cases}\right)_2$, aufgefasst wird; jedoch sind noch andere Betrachtungsweisen über die Constitution dieses Körpers zulässig. Aus demselben wird durch Behandeln mit Wasser leicht das ursprüngliche Diamidoanthrachinon regenerirt. — Wird letzteres, in Chloroform gelöst, der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt, so resultirt eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_6N_6O_6$.

Amidoamine (Hydrazine) als Anhang zu den Diazoverbindungen.

Mit der Bezeichnung „Hydrazine" ist eine neuerdings von Fischer entdeckte Körperclasse belegt worden, welche zu den Diazoverbindungen in nahem Zusammenhange stehen, jedoch ihrer Constitution nach als einfache Abkömmlinge von Aminbasen [2]) aufzufassen, auch, wie diese, starke Basen sind. Der Repräsentant derselben, welcher zugleich nach allen Richtungen am genauesten untersucht ist, das sogenannte Phenylhydrazin, ist Amidoanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N$, d. i. Anilin, in welchem ein Wasserstoffatom durch Amid ersetzt ist. Während diese interessante Base bisher nur aus Diazoverbindungen dargestellt werden konnte, sind Abkömmlinge des Amidoanilins, sowie Amidoamine mit den Radicalen Methyl und Aethyl durch Reduction von Nitrosoverbindungen erhalten worden.

Amidodimethylamin [3]), Dimethylhydrazin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\NH_2\end{matrix}\right\}N$, ist ein Oel von ammoniakalischem Geruch, leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, besitzt stark basische Eigenschaften. Zur Darstellung des Amido-

[1]) Böttger und Petersen, daselbst [2], 4, 332. [2]) Die Abhandlungen Fischer's erschienen zum Theil erst während des Druckes der die Amine behandelnden Lieferungen. [3]) E. Fischer, Berl. chem. Ges. 8, 1587.

dimethylamins wird Nitrosodimethylamin, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\NO\end{matrix}\right\}N$ (ein gelbes Oel, erhalten durch Erwärmen von concentrirten Lösungen des salzsauren Dimethylamins und salpetrigsauren Kalis), der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub am Rückflusskühler unterworfen. Nachdem der stechende Geruch der Nitrosoverbindung verschwunden ist, destillirt man mit Kalilauge und fängt die Dämpfe in Salzsäure auf. Das salzsaure Amidodimethylamin, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}NCl$, ist sehr zerfliesslich, seine Verbindung mit Platinchlorid ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag. Die Entstehung der Base aus dem Nitrosodimethylamin wird durch folgende Gleichung leicht verständlich:

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\NO\end{matrix}\right\}N + 4H = \left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix}\right\}N + H_2O.$$

Aus Nitrosodiäthylamin (vergl. S. 34) ist auf dieselbe Weise Amidodiäthylamin, Diäthylhydrazin, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\NH_2\end{matrix}\right\}N$, dargestellt worden; jedoch fehlt bisher die nähere Beschreibung seiner Eigenschaften.

Amidoäthylamin, Aethylhydrazin[1]), $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N$, ist auf einem Umwege erhalten worden aus Nitrosodiäthylharnstoff, $CO\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\NO\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$ (vergl. substituirte Harnstoffe), welcher durch Einleiten salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Diäthylharnstoff in unbeständigen rhombischen Tafeln gewonnen wird. Durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub in alkoholischer Lösung (bei höchstens 25°) wird der Nitrosodiäthylharnstoff in Amidodiäthylharnstoff, $CO\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$, umgewandelt. Dieser wird nach Versetzen der Lösung mit Aetzkali und Ausschütteln mit Aether als nicht krystallisirender Syrup, welcher jedoch gut krystallisirende Salze bildet, erhalten. Durch Zersetzung desselben mit kochender Kalilauge entsteht neben kohlensaurem Kali und Aethylamin Amidoäthylamin nach folgender Gleichung:

$$CO\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + 2KOH = CO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

[1]) E. Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 111.

Da jedoch bei dieser Reaction das Amidoäthylamin zum Theil zersetzt wird, so ist die Anwendung von Salzsäure statt der Kalilauge zweckmässiger. Nach mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. Amidodiäthylharnstoff mit 3 bis 4 Thln. Salzsäure (1,19 specif. Gew.) auf 100° im geschlossenen Rohr hat sich salzsaures Amidoäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N\,.\,2\,HCl$, in feinen Nadeln abgeschieden, gleichzeitig ist Kohlensäure und salzsaures Aethylamin gebildet nach Gleichung:

$$CO\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + H_2O + 3\,HCl = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N\,.\,2\,HCl + CO_2$$

$$+ \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl.$$

Die freie Base, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N$, ist noch wenig untersucht; sie ist leicht und ohne Zersetzung flüchtig, riecht ammoniakalisch; nach der Zusammensetzung der obigen Verbindung mit Salzsäure besitzt das Amidoäthylamin den Charakter einer zweisäurigen Base. Jedoch ist das eine Molecül Salzsäure in jenem Salze sehr locker gebunden; bei gelinder Erwärmung verliert dieses einen Theil der Salzsäure. — Interessant ist die Thatsache, dass das durch Eintritt von Amid aus dem einsäurigen Aethylamin entstandene Product die Fähigkeit besitzt, zwei Molecüle einer einbasischen Säure zu binden. — Alle übrigen bisher bekannten Amidoamine (Hydrazine) sind einsäurige Basen.

Amidoanilin, Phenylhydrazin[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N$, ist eine bei 23 bis 23,5° schmelzende, bei 233 bis 234° siedende Base, welche langfaserige Krystalle bildet; an der Luft färbt es sich allmälig dunkelroth. Das Amidoanilin ist eine einsäurige Base, welche wohl charakterisirte Salze bildet.

Zur Darstellung desselben haben bisher Diazobenzolverbindungen gedient, und zwar entweder das von Fischer phenylhydrazinsulfonsaures Natron genannte Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}NSO_2ONa$, oder das Diazoamidobenzol (über Darstellung beider s. S. 402 und S. 407). Um das Amidoanilin nach der ersten Methode zu gewinnen, ist es nicht nöthig das reine Natronsalz darzustellen. Man fügt allmälig ein abgekühltes Gemisch von 20 Thln. Anilin, 80 Thln. Wasser, 50 Thln. Salzsäure (1,19 specif. Gew.)

[1]) Fischer, Berl. chem. Ges. 8, 589. 1005, 1641; 9, 880 ff.

und 25 Thln. salpetrigsauren Kalis, in welchem Gemisch nach eingetretener Reaction Diazobenzolchlorid enthalten ist, zu einer Lösung von überschüssigem saurem schwefligsaurem Natron. Das Diazobenzolchlorid setzt sich mit letzterem Salz wesentlich nach folgender Gleichung um:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} NCl + HSO_2ONa = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} NSO_2ONa + HCl.$$

Das entstandene Salz wird sodann nach unvollständiger Neutralisation der Lösung mit Salzsäure durch Essigsäure und Zinkstaub bis zur Entfärbung reducirt; die filtrirte Lösung, welche jenes phenylhydrazinsulfonsaure Natron, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} NSO_2ONa$, enthält, wird direct mit Salzsäure eingedampft; beim Erkalten scheidet sich salzsaures Amidoanilin aus, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} NSO_2ONa + HCl + H_2O = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + SO_2 \left\{\begin{matrix} OH \\ ONa \end{matrix}\right. .$$

Das Amidoanilin wird aus seinen Salzen durch Zersetzung mit Kalilauge und Ausschütteln mit Aether gewonnen (man erhält aus 1000 Gewichtstheilen angewandten Anilins 670 Thle. der freien Base).

Die zweite Methode zur Darstellung der Base ist ebenfalls von theoretischem Interesse, hat jedoch auch praktischen Werth; sie beruht auf der glatt verlaufenden Reduction des Diazoamidobenzols durch Essigsäure und Zinkstaub in alkoholischer Lösung nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right. + 4\,H = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Diese einfache Reaction, bei welcher durch nascirenden Wasserstoff das Diazoamidobenzol in Amidoanilin und Anilin zerlegt wird, weist nachdrücklich auf den engen Zusammenhang der Diazoverbindungen mit den Amidoaminen hin.

Auch das Diazobenzoldimethylamid (vergl. S. 406) zerfällt in ganz entsprechender Weise bei der Reduction in Amidoanilin und Dimethylamin.

Die Salze des Amidoanilins sind beständig und krystallisiren gut; das salzsaure, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl$, bildet aus Alkohol farblose, seideglänzende Blättchen, das schwefelsaure krystallisirt ähnlich. Das pikrinsaure Salz wird in gelben Nadeln erhalten.

Umwandlungen des Amidoanilins. Die freie Base besitzt stark reducirende Wirkungen; Silberlösung, Fehling'sche Lösung, werden durch sie sofort reducirt. Ueberhaupt wirken Oxydationsmittel kräftig auf Amidoanilin ein; durch Salpetersäure wird dasselbe in

Nitroderivate des Benzols und Phenols zerlegt. — Concentrirte Alkalilösungen veranlassen die Bildung von Kohlenwasserstoffen.

Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Base, oder besser von neutralem salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Amidoanilin entsteht Nitrosoamidoanilin, Nitrosophenylhydrazin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ NO \end{matrix}\right\} N$, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + KONO = KCl + H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ NO \end{matrix}\right\} N.$$

Die sich ausscheidenden gelben Flocken werden aus warmer ätherischer Lösung durch Ligroin gefällt und im Vacuum getrocknet. Der Körper ist ziemlich unbeständig. In wässriger Lösung erleidet er eine interessante Umwandlung, indem er unter Verlust von Wasser in Diazobenzolimid[1]), $C_6H_5N_3$, übergeht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ NO \end{matrix}\right\} N = H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (N_2) \end{matrix}\right\} N.$$

Diese Reaction ist von besonderem Interesse, weil sie zeigt, dass man auf einem Umwege aus dem Amidoanilin eine Diazoverbindung darstellen kann.

Durch Einleiten von Kohlensäure in eine Emulsion von Amidoanilin und Wasser entsteht eine dem carbaminsauren Ammoniak entsprechende Verbindung. — Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff ist in der ersten Phase der von Kohlensäure analog; durch Zusammentreten von 1 Mol. CS_2 und 2 Mol. $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ entsteht das Salz:

$$CS \begin{cases} N \begin{cases} C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} \\ SN \begin{cases} C_6H_5 \\ NH_2 \\ H_2 \end{cases} \end{cases},$$

welches sich leicht durch Auflösen in alkoholischem Kali und Ausfällen mit Schwefelsäure in Amidoanilin und Phenylamidosulfocarbaminsäure (nach Fischer: Phenylsulfocarbazinsäure) $= CS \begin{cases} N \begin{cases} C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}, \\ SH \end{cases}$ spaltet.

Diese Säure ist sehr unbeständig; beim Erhitzen geht sie unter Entweichen von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak in

[1]) Vergl. S. 409.

einen zu den Schwefelharnstoffen gehörenden Körper, $CS\left(N\begin{cases}C_6H_5\\NH_2\end{cases}\right)_2$ (nach Fischer: Diphenylsulfocarbazid) über.

Abkömmlinge des Harnstoffs mit dem Radical des Amidoanilins (Amidoanilid) sind durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf salzsaures Amidoanilin, resp. Cyansäureäther auf Amidoanilin dargestellt worden (s. substituirte Harnstoffe).

Durch Einwirkung von Aldehyden auf die ätherische Lösung von Amidoanilin entstehen unter Austritt eines Moleculs Wasser Abkömmlinge, welche an Stelle von zwei Wasserstoffatomen der Base ein zweiwerthiges Radical enthalten: durch Bittermandelöl der Körper $C_6H_5N_2H(C_6H_5CH)''$ (bei 152,5^0 schmelzende, unzersetzt destillirende Prismen), durch gewöhnlichen Aldehyd die Verbindung:

$$C_6H_5N_2H(CH_3CH)''$$

(in feinen Blättchen krystallisirend). Es muss vorläufig unentschieden bleiben, welche zwei Wasserstoffatome des Amidoanilins substituirt sind.

Säurechloride, welche leicht auf letzteres einwirken, liefern schön krystallisirende Derivate; Acetylchlorid (1 Mol.) mit 2 Mol. der Base das Acetylamidoanilin (Phenylacetazid Fischer's), $C_6H_5N_2H_2(CH_3CO)$, welches aus heissem Wasser in seideglänzenden Blättchen krystallisirt. Durch Einwirkung von Oxaläther entsteht die Verbindung:

$$C_2O_2[N_2(C_6H_5)H_2]_2.$$

Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid bildet Amidoanilin Dibenzoylamidoanilin, $C_6H_5N_2H(C_6H_5CO)_2$, welches in kleinen Prismen krystallisirt, sehr beständig gegen Alkalien und Säuren ist und erst durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100^0 im geschlossenen Rohr in Benzoësäure und Amidoanilin zersetzt wird.

Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der Base durch Aethyl entsteht das Aethylamidoanilin, welches jedoch noch nicht direct aus Amidoanilin (etwa durch Einwirkung von Bromäthyl auf die Base) dargestellt ist.

Aethylamidoanilin, Aethylphenylhydrazin[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}N$, ist durch Reduction von Nitrosoäthylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\NO\end{matrix}\right\}N$ (vergl. S. 183), mittelst Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung erhalten worden; man setzt die Reduction so lange fort, bis eine filtrirte Probe durch Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird. Dann wird der Alkohol verjagt, das entstandene essigsaure Salz mit Kalilauge zersetzt und

[1]) Fischer, Berl. chem. Ges. 8, 1641.

die Base mit Aether ausgeschüttelt. Dieselbe ist ein ohne Zersetzung flüchtiges Oel; sie reducirt Fehling'sche Lösung erst in der Wärme.

Das salzsaure Aethylamidoanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ NH_2 \\ H \end{matrix}\right\} NCl$, wird aus heisser Benzollösung in bläulichen Krystallblättchen erhalten.

Die Frage, ob die drei in der letzten Verbindung vorhandenen Wasserstoffatome durch Radicale (CH_3 etc.) ersetzt werden können, ist von theoretischem Interesse. Bei Einwirkung von Bromäthyl (Jodäthyl wirkt zu energisch) auf Amidoanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, hat sich ergeben, dass durch Eintritt von zwei Aethylradicalen ein Bromid entsteht, welches noch zwei Wasserstoffatome enthält und dennoch sich den Salzen der Ammoniumbasen genau analog verhält: das Diäthylphenylhydrazoniumbromid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} NBr$. Dasselbe bildet sich neben den Bromiden anderer Basen; es wird durch Kalilauge nicht zersetzt und krystallisirt in glänzenden Rhomben.

Amidodiphenylamin, Diphenylhydrazin [1],

$$C_{12}H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} N,$$

(isomer mit Hydrazobenzol und Benzidin), eine starke einsäurige Base, wird durch Zersetzung des weiter unten beschriebenen salzsauren Salzes als schwach gelbes, nicht erstarrendes Oel erhalten; es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, nicht unzersetzt destillirbar, da es partiell in Ammoniak und Diphenylamin zerfällt.

Zur Darstellung des Amidodiphenylamins geht man von dem Nitrosodiphenylamin [2], $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ NO \end{matrix}\right\} N$, aus, welches durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Diphenylamin erhalten wird. Das in der fünffachen Menge Alkohol gelöste Nitrosodiphenylamin wird durch Zusatz von Zinkstaub und Eisessig (wie das Nitrosoäthylanilin) reducirt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ NO \end{matrix}\right\} N + H_4 = H_2O + \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Nach Concentration der vom Zinkstaub filtrirten Lösung wird durch Zusatz rauchender Salzsäure chlorwasserstoffsaures Amidodi-

[1] Emil Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 1840. [2] Vergl. Witt, Berl. chem. Ges. 8, 855.

phenylamin in schwach blau gefärbten Nadeln abgeschieden, während das bei der Reduction entstandene Diphenylamin beim Auflösen des Salzes in heisser verdünnter Salzsäure zurückbleibt.

Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf eine schwach saure Lösung der Base entsteht unter Entwicklung von Stickoxydul Nitrosodiphenylamin. Wahrscheinlich wird zuerst Diphenylamin regenerirt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ NH_2\end{matrix}\right\} N + HONO = H_2O + N_2O + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\} N$$

Auf das primär gebildete Diphenylamin wirkt sodann die salpetrige Säure ein nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\} N + HONO = H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ NO\end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitrosodiphenylamin.}}$$

Benzoylchlorid, mit der freien Base in ätherischer Lösung zusammentreffend, bildet das Benzoylamidodiphenylamin,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ NH(C_6H_5CO)\end{matrix}\right\} N.$$

Bittermandelöl reagirt derart, dass Wasser austritt und die Verbindung $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (C_6H_5CH)''N\end{matrix}\right\} N$ entsteht.

Die Salze des Amidodiphenylamins krystallisiren gut; das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ NH_2\\ H\end{matrix}\right\} NCl$, bildet feine Nadeln, das schwefelsaure Salz, $\left[\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ NH_2\\ H\end{matrix}\right\} N\right]_2 O_2SO_2$, weisse, an dem Licht sich bläuende Nadeln; ähnlich krystallisirt das salpetersaure Salz.

Amidoparatoluidin, Paratolylhydrazin [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\ NH_2\\ H\end{matrix}\right\} N$, ist aus Paratoluidin (vergl. dies Lehrb. III, 1, S. 218) genau auf dieselbe Weise dargestellt worden, wie Amidoanilin aus Anilin (vergl. S. 429). Aus Aether krystallisirt das Amidoparatoluidin in feinen weissen, bei 61° schmelzenden, bei 240 bis 244° siedenden Blättchen; es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. — In allen Reactionen verhält dasselbe sich wie das Amidoanilin.

[1]) Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 890.

Ueber die gegenseitigen Beziehungen der Azo- und der Diazo-Verbindungen.

Sieht man von den noch wenig untersuchten Tetrazoverbindungen (s. S. 424) ab, so erkennt man, dass den Azo-, sowie Diazo-Derivaten das Doppelatom Stickstoff (N_2) gemeinsam ist. Die Betrachtungen über die Constitution dieser Körperclassen haben sich um die Art und Weise der Vereinigung beider Stickstoffatome gedreht und haben deren Beziehungen zu den kohlenstoffhaltigen Radicalen aufzuklären gestrebt.

Die nähere Erkenntniss des zwischen den Azo- und Diazo-Verbindungen bestehenden Zusammenhanges wird dazu dienen, das innere Wesen derselben, ihre chemische Constitution klar zu legen.

So gross die Verschiedenheiten beider Körperclassen nach jeder Richtung hin sind, so kann doch ein Zusammenhang zwischen denselben nicht in Abrede gestellt werden. Was die Verschiedenheiten derselben anlangt, so muss hervorgehoben werden, dass der dem Azobenzol, sowie den Diazobenzolabkömmlingen gemeinschaftliche Theil, $C_6H_5(N_2)$, keineswegs gleiche Constitution besitzt. Dem festeren Bau, der hohen Beständigkeit des Azobenzols muss eine andere Gliederung des Complexes (N_2) entsprechen, als diesem letzteren in den Diazobenzolverbindungen eigenthümlich ist.

Der Zusammenhang zwischen beiden ergiebt sich nicht nur aus der ähnlichen Zusammensetzung, sondern namentlich aus den merkwürdigen Umwandlungen von Körpern der einen Classe in solche der anderen. Derartige Fälle sind durch die glatte Bildung von Azoverbindungen aus Diazokörpern gegeben; man denke an die Umlagerung von Diazoamidobenzol (Diazobenzolphenylamid), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\, N \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right.$, in Amidoazobenzol, $C_6H_5(N_2)C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.$ (vergl. S. 408), ferner an die Bildung von Oxyazobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_4OH$, bei Reactionen, wo man die Entstehung von Phenoldiazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOC_6H_5$, erwarten sollte (vergl. S. 378 und 404), endlich an die Bildungsweise der sogenannten gemischten Azoverbindungen (vergl. S. 385 ff.). Die äusserst labilen Diazoverbindungen haben demnach das Streben, durch Umlagerung in stabile Azokörper überzugehen.

Zur Aufklärung der Constitution der **Diazoverbindungen** haben die neueren Untersuchungen über die Amidoamine (Hydrazine) nicht unwesentlich beigetragen.

Wie nahe die Beziehungen der letzteren zu den ersteren sind, ergiebt sich einmal aus der Entstehung der Amidoamine aus Diazoverbindungen (vergl. S. 429), sodann aus der Bildung eines Diazoderivates aus Nitrosoamidoanilin (vergl. S. 431).

Säureamide und Derivate derselben.

Während die in den ersten Abschnitten, S. 6 bis 366 abgehandelten Amine (und Ammoniumbasen) sich von Ammoniak (resp. dem hypothetischen Ammoniumoxydhydrat) durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome mittelst Alkoholradicale ableiten lassen, können die Säuremonamide dadurch entstanden gedacht werden, dass 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Radicale einbasischer Säuren substituirt sind. Je nach der Zahl der eingetretenen Radicale unterscheidet man primäre, secundäre und tertiäre Amide, z. B.:

$$\text{Acetamid: } \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \text{primäres Amid.}$$

$$\text{Diacetamid: } \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \\ H \end{matrix}\right\} N = \text{secundäres Amid.}$$

$$\text{Triacetamid: } \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\right\} N = \text{tertiäres Amid.}$$

Der Eintritt verschiedener Säureradicale, die Ersetzbarkeit der übrigen Wasserstoffatome durch Alkoholradicale macht eine ausserordentlich grosse Zahl von Amiden, zum Theil isomeren Verbindungen, möglich, welche noch dadurch vergrössert wird, dass nicht nur Radicale von Carbonsäuren, sondern auch solche von Sulfonsäuren substituirend in das Ammoniak eintreten können, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_5SO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \text{Phenylsulfonamid.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N = \text{Benzoylphenylsulfonamid.}$$

Man kann die Amide auch als Derivate der betreffenden Säuren betrachten, in welchen das einwerthige Hydroxyl $(OH)'$ durch Amid, NH_2 ersetzt ist: also Acetamid $= CH_3CO(NH_2)$.

Die Radicale zweibasischer Säuren geben ebenfalls Anlass zur Bildung einer grossen Zahl von Diamiden resp. Imiden. Gleich den primären Diaminen (vergl. S. 5, 92), in welchen 2 Mol. Ammoniak durch ein zweiwerthiges Alkoholradical zusammengehalten werden, lassen sich die Diamide von 2 Mol. Ammoniak ableiten, und zwar entstehen die primären durch Eintritt des Radicals einer zweibasischen Säure an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff, z. B.:

$$\text{Oxamid} = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2.$$

Die Constitution der Diamide, namentlich ihre Beziehungen zu den Aminsäuren, treten noch klarer hervor, wenn man die ersteren aus den betreffenden Säuren ableitet. Werden z. B. in der Bernsteinsäure, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\right.$, beide Hydroxyle durch Amid substituirt, so erhält man das Amid $C_2H_4\left\{\begin{matrix}CONH_2\\ CONH_2\end{matrix}\right.$ (Succinamid); tritt nur einmal Amid ein, so resultirt Succinaminsäure, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}CONH_2\\ COOH\end{matrix}\right.$.

Eine besondere Classe von Körpern, die der Säureimide, entsteht durch Eintritt von Radicalen zweibasischer Säuren an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen eines Moleculs Ammoniak: z. B. Succinimid, $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right.\right)''\\ H\end{matrix}\right\} N$, etc.

Die Triamide lassen sich vom Ammoniak ableiten, indem, wie bei Ableitung der Triamine, 3 Mol. desselben durch ein dreiwerthiges Säureradical zusammengehalten werden, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\left(C_3H_4OH\left\{\begin{matrix}CO\\ CO\\ CO\end{matrix}\right.\right)'''\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\} N_3 = \text{Citronsäureamid.}$$

Geht man von den Säuren selbst aus, so ist ersichtlich, dass Triamide durch Substitution von drei Hydroxylen mittelst Amid entstehen: $C_3H_4OH\left\{\begin{matrix}CONH_2\\ CONH_2\\ CONH_2\end{matrix}\right.$.

Werden nicht alle Hydroxyle durch Amid ersetzt, so entstehen Aminsäuren, und zwar kann für dreibasische Säuren die Existenz von zwei Aminsäuren angenommen werden, z. B. für Citronensäure:

$$C_3H_4OH\left\{\begin{matrix}COOH\\ CONH_2\\ CONH_2\end{matrix}\right. \text{ und } C_3H_4OH\left\{\begin{matrix}COOH\\ COOH\\ CONH_2\end{matrix}\right. .$$

Die allgemeinsten Bildungsweisen der Amide[1]) sollen hier noch kurz erörtert werden: Amide, sowie Abkömmlinge derselben entstehen durch Einwirkung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammon, resp. substituirten Ammoniaken auf Säurechloride; statt dieser können zuweilen mit Vortheil Aether der Säuren angewandt werden, z. B.:

$$\underbrace{CH_3COCl}_{\text{Acetylchlorid.}} + 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix}CH_3CO\\ H_2\end{matrix}\right\}N + H_4NCl$$

$$\underbrace{CH_3COOC_2H_5}_{\text{Essigsäureäther}} + H_3N = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Acetamid.}} + C_2H_5OH$$

Die Amide entstehen ferner durch Erhitzen der Ammoniaksalze organischer Säuren dadurch, dass ein oder mehrere Molecüle Wasser austreten. — Aus den Salzen organischer Ammoniake können auf gleiche Weise Amide mit Alkoholradicalen erhalten werden. Die sauren Ammonsalze einiger zweibasischer Säuren gehen unter Verlust von 2 Mol. Wasser in Säureimide über. Folgende Beispiele mögen zur Erläuterung dienen:

I.

$$\underbrace{CH_3COONH_4}_{\text{Essigsaures Ammon.}} - H_2O = \underbrace{CH_3CONH_2}_{\text{Acetamid.}}$$

II.

$$\underbrace{\begin{matrix}COON\begin{cases}H_3\\ CH_3\end{cases}\\ COON\begin{cases}H_3\\ CH_3\end{cases}\end{matrix}}_{\text{Oxalsaures Methylamin}} - 2\,H_2O = \underbrace{\begin{matrix}CON\begin{cases}H\\ CH_3\end{cases}\\ CON\begin{cases}H\\ CH_3\end{cases}\end{matrix}}_{\text{Dimethyloxamid.}}$$

III.

$$\underbrace{C_2H_4\begin{cases}COOH\\ COONH_4\end{cases}}_{\text{Saures bernsteinsaures Ammon}} - 2\,H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}\right)''\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Succinimid.}}$$

Endlich können Amide aus Nitrilen durch Aufnahme der Elemente des Wassers entstehen, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_5CN}_{\text{Benzonitril}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\ H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Benzamid.}}$$

[1]) Die sogenannten Hydramide, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyde entstehen, haben mit den Säureamiden nichts gemein (vergl. S. 290 ff.).

Durch Eintritt der Elemente des Schwefelwasserstoffs in die Nitrite entstehen die den Amiden entsprechenden Thiamide, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_5CN}_{\text{Benzonitril}} + H_2S = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5CS\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Thiobenzamid.}}$$

Die Amide sind zum grössten Theil feste, schmelzbare, in der Regel ohne Zersetzung flüchtige Körper, in welchen die basischen Eigenschaften des Ammoniaks, von welchem sie abgeleitet werden, wenn nicht ganz verschwunden, so doch erheblich abgeschwächt sind. Die primären Amide besitzen häufig den Charakter schwacher Basen und Säuren (starken Säuren und Basen gegenüber); die salzartigen Verbindungen sind jedoch höchst unbeständig. Bei den secundären Amiden sind die sauren Eigenschaften vorherrschend, die basischen vollkommen zurückgedrängt, während die tertiären indifferenter Natur sind. Viele Amide zeigen eine ausgesprochene Neigung, sich mit Salzen zu vereinigen.

Amide, welche sich von einbasischen organischen Säuren ableiten = Monamide.

Das Anfangsglied der hier abzuhandelnden Reihe von Amiden ist das Formamid, in welchem das Radical der ihrer Zusammensetzung nach einfachsten organischen Säure, der Ameisensäure, angenommen werden kann. Auf diese Weise abgeleitet, erscheint das Formamid als Derivat des Ammoniaks, $\left.\begin{matrix}(HCO)'\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Formamid (Syn. Ameisensäureamid, Formylamid).

Zusammensetzung: $COH_3N = \left.\begin{matrix}HCO\\H_2\end{matrix}\right\}N$ oder $HCONH_2$.

Das Formamid, ein farbloses, nicht krystallisirbares Oel, welches sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, sowie Wasser mischt, in Aether weniger löslich ist, siedet unter gewöhnlichem Luftdruck zwischen 192° und 195°, erleidet jedoch partielle Zersetzung in Kohlenoxyd, Ammoniak, Wasser und Blausäure; durch rasches Erhitzen gelingt es, das Formamid fast vollständig in Kohlenoxyd und Ammoniak zu spalten.

Zur Darstellung des Formamids dienen einige der in der Einleitung besprochenen allgemeinen Methoden. Dasselbe ist zuerst von A. W. Hofmann [1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Ameisensäureäthyläther erhalten, und zwar wird der letztere, mit trocknem Ammoniakgas gesättigt, im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Bei der im luftleeren Raum wegen der leichten Zersetzbarkeit des Amids vorzunehmenden Destillation geht dasselbe bei etwa 140° über. Die Entstehung ist aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$HCOOC_2H_5 + NH_3 = \underbrace{C_2H_5OH}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}HCO\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Formamid.}}$$

Das Formamid entsteht ferner [2]) beim Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak unter Verlust eines Molecüls Wasser:

$$HCOONH_4 = \left.\begin{matrix}HCO\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2O.$$

Zweckmässig erhitzt man ein Gemenge von 2 Thln. trocknen ameisensauren Ammons mit 1 Thl. Harnstoff [3]) auf 140°; letzterer nimmt das aus dem Ammonsalz austretende Wasser auf und bildet kohlensaures Ammoniak, welches entweicht. Nach Beendigung der Reaction wird das zurückbleibende Oel durch Destillation im Vacuum gereinigt.

Sodann werden kleine Mengen Formamid bei der trocknen Destillation von saurem oxalsaurem Ammon erhalten, welches unter Austritt von Wasser und Kohlensäure im Sinne folgender Gleichung zerfällt:

$$\begin{matrix}COONH_4\\COOH\end{matrix} = H_2O + CO_2 + \left.\begin{matrix}HCO\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

Auch bei der Destillation eines Gemenges von trocknem ameisensaurem Natron mit Chlorammonium bildet sich, in geringer Menge, Formamid.

Das Formamid besitzt keinerlei basische Eigenschaften; verdünnte Säuren zerlegen es unter Bildung des betreffenden Ammonsalzes und von Ameisensäure; durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung des Amids entsteht Chlorammonium neben Ameisenäther:

$$\left.\begin{matrix}HCO\\H_2\end{matrix}\right\}N + C_2H_5OH + HCl = NH_4Cl + HCOOC_2H_5.$$

Concentrirte Alkalien zersetzen das Amid schon in der Kälte nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}HCO\\H_2\end{matrix}\right\}N + KOH = \underbrace{HCOOK}_{\text{Ameisensaures Kali.}} + NH_3$$

[1]) Journ. pr. Chem. **91**, 61. [2]) Lorin, Ann. Chem. Pharm. **132**, 255. [3]) Behrend, Ann. Chem. Pharm. **128**, 335.

Durch Erwärmen des Formamids mit Phosphorsäureanhydrid entsteht unter Austritt von Wasser Blausäure, welche somit als das Nitril der Ameisensäure betrachtet werden kann:

$$HCONH_2 = H_2O + HCN.$$

Während die Einwirkung von Natrium auf das Amid sich unter Explosion vollzieht, entsteht bei Anwendung von Zinknatrium unter mässiger Reaction Methylamin neben nicht näher untersuchten Cyanverbindungen.

Substitutionsproducte des Formamids.

Hier sind nur solche Verbindungen abzuhandeln, in welchen an Stelle von 1 oder 2 Amidwasserstoffatomen Alkoholradicale eingetreten sind, da solche Amide, welche neben Formyl, HCO, Säureradicale enthalten, als Abkömmlinge der kohlenstoffreicheren Säuren beschrieben werden.

Methylformamid, $C_2H_5ON = \left.\begin{matrix}HCO\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$ (isomer mit Acetamid, $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$).

Entsprechend der Bildung der meisten Substitutionsproducte des Formamids entsteht das Methylformamid [1]) durch Destillation einer wässerigen Lösung von ameisensaurem Methylamin nach der Gleichung:

$$HCOON\left\{\begin{matrix}H_3\\CH_3\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}HCO\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N + H_2O.$$

Das Destillat wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, und so das Amid als Oel abgeschieden, welches durch Destillation gereinigt wird. Dasselbe ist eine dicke, geruchlose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,011 (bei 19°), welche bei 190° siedet; sie ist mit Wasser und Alkohol mischbar, in Aether nicht löslich. — Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid wird dem Methylformamid nicht, wie zu erwarten, Wasser unter Bildung von Methylcyanür entzogen, sondern dasselbe zerfällt grösstentheils in Kohlenoxyd und Methylamin.

[1]) Linnemann, Jahresber. d. Chem. 1869, 601.

Aethylformamid, $C_3H_7ON = \left.\begin{array}{r}HCO\\C_2H_5\\H\end{array}\right\} N$ (isomer dem Propionsäureamid $= \left.\begin{array}{r}C_2H_5CO\\H_2\end{array}\right\} N$, dem Methylacetamid $= \left.\begin{array}{r}CH_3CO\\CH_3\\H\end{array}\right\} N$).

Das Aethylformamid ist eine dickliche, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit (von 0,952 specif. Gewicht bei 21^0), welche bei 196^0 bis 197^0 (nach Linnemann, 199^0 nach Wurtz) siedet.

Das Aethylformamid ist analog dem Methylderivat aus ameisensaurem Aethylamin dargestellt worden (Linnemann); auf ähnlichem Princip beruht die Methode von Wurtz [1]), nach welcher ein Gemenge von Chloräthyl und Ameisensäurehydrat, mit trocknem Ammoniak gesättigt, im geschlossenen Rohr auf 100^0 erwärmt wird. Ferner entsteht dasselbe in reichlicher Menge und glatt bei einer Reaction, welche sich im Allgemeinen zur Darstellung der substituirten Formamide besonders eignet [2]). Das Chloral vereinigt sich mit wasserfreiem Aethylamin direct zu einer weissen Krystallmasse, welche sich beim Erhitzen in Chloroform und Aethylformamid spaltet nach der Gleichung:

$$CCl_3COH \,.\, N \left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\H_2\end{array}\right. = CCl_3H + \left.\begin{array}{r}HCO\\C_2H_5\\H\end{array}\right\} N.$$

Die Producte können leicht durch Destillation getrennt werden.

Alkalien entwickeln beim Erwärmen mit Aethylformamid Aethylamin. Beim Erhitzen mit Chlorzink unterliegt dasselbe grösstentheils einer Spaltung in Kohlenoxyd, Ammoniak und Aethylen nach der Gleichung:

$$\left.\begin{array}{r}HCO\\C_2H_5\\H\end{array}\right\} N = CO + NH_3 + C_2H_4.$$

Gleichzeitig macht sich der Geruch nach Aethylcyanür, dessen directe Entstehung in Folge von Wasserverlust man hätte erwarten sollen, bemerkbar.

Diäthylformamid, $C_5H_{11}ON = \left.\begin{array}{r}HCO\\C_2H_5\\C_2H_5\end{array}\right\} N.$

Das durch Destillation einer Lösung von ameisensaurem Diäthylamin erhaltene Diäthylformamid ist eine Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,908 (bei 19^0), welche bei 175 bis 178^0 siedet; auffallend ist die bei Erhöhung des Kohlenstoffgehalts bewirkte Erniedrigung des Siedepunkts (vergl. Aethylformamid).

[1]) Ann. ch. phys. [3] **42**, 55. [2]) Hofmann, Berl. chem. Ges. **5**, 247.

Trimethylcarbinformamid, $C_5H_{11}ON = \left.\begin{matrix} HCO \\ C(CH_3)_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (isomer mit Diäthylformamid).

Diese Verbindung, ein Formamid, in welchem ein Wasserstoffatom durch das Radical des tertiären Butylalkohols (Trimethylcarbinols) ersetzt ist, hat Butlerow[1]) bei Gelegenheit der Darstellung von Trimethylessigsäure, wenn auch nicht in völlig reinem Zustande, erhalten. Bei der Einwirkung von Cyanquecksilberkalium auf das tertiäre Butyljodür entsteht wesentlich Trimethylacetonitril, $C(CH_3)_3CN$, zugleich aber durch Aufnahme der Elemente des Wassers das Trimethylcarbinolformamid, welches gegen 165° siedet.

Aethylendiformyldiamid[2]), $C_4H_8O_2N_2 = N_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ (HCO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$.

Das Aethylendiamin vereinigt sich mit Chloral unter lebhafter Wärmeentwicklung, so dass ein Theil der Verbindung sich unter Abspaltung von Chloroform zersetzt; beim weiteren Erwärmen destillirt das letztere ab, während das Aethylendiformyldiamid als durchsichtiger Syrup zurückbleibt (vergl. die analoge Entstehung von Aethylformamid S. 443).

Formanilid, Phenylformamid, $C_7H_7ON = \left.\begin{matrix} HCO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (isomer mit Benzamid).

Aus Wasser krystallisirt das Formanilid in langen, abgeplatteten, vierseitigen Prismen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind, während sie in kaltem Wasser sich wenig lösen; sie schmelzen bei 46°, erstarren weit unterhalb dieses Punktes.

Das Formanilid wurde zuerst von Gerhardt[3]) als Zersetzungsproduct des für sich erhitzten neutralen oxalsauren Anilins beobachtet neben Oxanilid, welches in grösserer Menge entsteht. Ein Theil des oxalsauren Anilins zerfällt in Formanilid, Kohlensäure, Wasser und Anilin nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} COON \left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right. \\ COON \left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right. \end{matrix} = \left.\begin{matrix} HCO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + CO_2 + H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Das Destillationsproduct wird mit kaltem Alkohol digerirt, welcher das Formanilid löst; nach Verdunsten der alkoholischen Lösung wird der

1) Ann. Chem. Pharm. 170, 157. 2) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 247. 3) Ann. Chem. Pharm. 60, 310.

Rückstand mit Wasser ausgekocht; aus dem Filtrat scheidet sich das Formanilid in Krystallen ab.

In reichlicheren Mengen bildet sich Formanilid beim Erhitzen des sauren oxalsauren Anilins [1]), welches nach folgender Gleichung zerfällt:

$$\begin{matrix} COON \left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right. \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + H_2O + \left.\begin{matrix} HCO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Jedoch ist die Bildung von Nebenproducten, wie Oxanilid, Benzonitril, nicht zu vermeiden.

Das Formanilid kann am leichtesten rein durch Erhitzen von Anilin mit Ameisensäureäther, ganz analog der Darstellung des Formamids erhalten werden (A. W. Hofmann [2]).

Das Formanilid besitzt den Charakter einer schwachen Säure, da ein Wasserstoffatom durch Natrium leicht ersetzt wird. Beim Behandeln der wässerigen Lösung mit concentrirter Natronlauge entsteht Natriumformanilid, $\left.\begin{matrix} HCO \\ C_6H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} N$, als undeutlich krystallisirende Masse, aus welcher mit Wasser leicht Formanilid regenerirt wird.

Mit verdünnten Säuren oder Alkalien erwärmt, zerfällt das Anilid in Ameisensäure und Anilin. Concentrirte Salzsäure wirkt wasserentziehend; bei der Destillation entsteht in geringer Menge Benzonitril nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} HCO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = H_2O + C_6H_5CN.$$

Concentrirte Schwefelsäure wirkt unter Bildung von Sulfanilsäure auf Formanilid ein, während die nascirende Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt:

$$\left.\begin{matrix} HCO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + SO_2 \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. = C_6H_4(NH_2)SO_2OH + CO + H_2O.$$

Durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf ein Gemenge von Formanilid und Anilin entsteht die S. 208 beschriebene Base, das Methenyldiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ (CH)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2$.

[1]) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1866, 435. [2]) Jahresber. d. Chem. 1865, 410.

Acetamid (syn. Acetylamid, Essigsäureamid).

Zusammensetzung: $C_2H_5ON = \left.\begin{matrix}(CH_3CO)'\\H_2\end{matrix}\right\} N$ oder CH_3CONH_2.

Das Acetamid bildet farblose, zerfliessliche Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Aether gar nicht löslich sind; es schmilzt bei 78°, siedet bei 222°, besitzt ein specif. Gewicht von 1,11 bis 1,13 und einen eigenthümlichen Mäusegeruch.

Das Acetamid wurde zuerst durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther und nachherige Destillation des Products dargestellt [1]). Nach Kündig [2]) erhält man etwa ein Viertel der theoretischen Ausbeute an Acetamid, wenn man das durch Einleiten von Ammoniak in Eisessig erhaltene essigsaure Ammon der Destillation unterwirft; das über 190° Uebergehende ist ziemlich reines Amid, schon bei 160° zeigen sich Krystalle desselben im Kühler. — Auf gleichem Princip beruht die Darstellung des Acetamids durch Erhitzen eines innigen Gemenges von entwässertem essigsaurem Natron und Salmiak [3]); zuerst erfolgt Umsetzung in Chlornatrium und essigsaures Ammon, welches, wie oben, in Wasser und Acetamid zerlegt wird. — Dasselbe bildet sich ferner durch Einwirkung von Ammoniak resp. kohlensaurem Ammon auf Acetylchlorid, CH_3COCl, oder Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\right\} O$.

Eine interessante Bildungsweise des Acetamids sowie anderer Amide hat Letts [4]) kennen gelehrt; erhitzt man fein gepulvertes Schwefelcyankalium mit Eisessig am Rückflusskühler, so entweicht Kohlenoxysulfid (secundär bilden sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff), während im Rückstande Acetamid neben essigsaurem Kali enthalten ist; die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$CNSK + 2\,CH_3COOH = COS + \left.\begin{matrix}CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\} N + CH_3COOK.$$

Als schwache Base vereinigt sich das Acetamid mit starken Säuren zu unbeständigen Verbindungen. Salzsaures Acetamid,

$$\left(\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\} N\right)_2 HCl,$$

erhält man am besten dadurch, dass Salzsäuregas auf die Oberfläche einer abgekühlten Lösung des Amids in Aether-Alkohol geleitet wird; das sich ausscheidende Salz, welches in langen Nadeln krystallisirt, wird aus wenig Alkohol umkrystallisirt; bei längerem Stehen in alkoholischer oder wässe-

[1]) Dumas, Leblanc und Malaguti, Ann. Chem. Pharm. **64**, 334. [2]) Ann. Chem. Pharm. **108**, 277. [3]) Petersen, Ann. Chem. Pharm. **107**, 331. [4]) Berl. chem. Ges. **5**, 670.

riger Lösung zersetzt es sich unter Bildung von Salmiak. Beim Erhitzen des Salzes, am besten im Salzsäurestrom, erleidet dasselbe complicirte Zersetzungen, indem neben Acetylchlorid, Acetonitril und anderen Producten Diacetamid (vergl. dieses) entsteht.

Salpetersaures Acetamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NHNO_3$, wird durch Verdunsten einer Lösung des Amids in concentrirter Salpetersäure in farblosen Krystallen erhalten, welche beim Erhitzen verpuffen.

Das Acetamid besitzt auch, gewissen Metallen gegenüber, schwach saure Eigenschaften. Quecksilberacetamid, $(CH_3CONH)_2Hg''$, erhält man durch Erwärmen einer wässerigen Acetamidlösung mit gefälltem Quecksilberoxyd und Verdunsten der Lösung im Vacuum in sechsseitigen, bei 195° schmelzenden Prismen. In alkoholischer Lösung wird die Verbindung durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, dagegen kann das Quecksilber durch Zink, sowie Cadmium ausgefällt, und so Acetamid regenerirt werden.

Silberacetamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H \\ Ag \end{matrix}\right\} N$, wie das Quecksilbersalz mittelst frisch gefällten Silberoxyds dargestellt, krystallisirt in Schuppen.

Umwandlungen des Acetamids. Das Acetamid nimmt schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung Wasser auf unter Bildung von essigsaurem Ammon; in gleicher Weise, nur leichter, bewirken Alkalien und Säuren diese Reaction. — Beim Erhitzen des Acetamids mit Phosphorsäureanhydrid entsteht durch Austritt eines Molecüls Wasser wesentlich Acetonitril, ausserdem in geringen Mengen Blausäure und Essigsäure. Die Hauptreaction vollzieht sich also nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = H_2O + CH_3CN.$$

Fünffach-Chlorphosphor wirkt nach Henke[1]) auf Acetamid unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Acetonitril und Dreifach-Chlorphosphor heftig ein; werden jedoch reine trockne Materialien angewandt, so findet fast gar keine Reaction[2]) statt; in Lösung von Chloroform scheidet sich unter Erwärmung salzsaures Acetamid ab, und bei der Destillation erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Dreifach-Chlorphosphor, Phosphoroxychlorid und Acetonitril ist.

Chlorkohlenoxyd wirkt auf Acetamid bei 50° unter Bildung von Diacetylharnstoff ein nach der Gleichung:

$$COCl_2 + 2 \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = 2HCl + CO(NHCH_3CO)_2.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 273. [2]) Wallach, Berl. chem. Ges. **8**, 304 und Ann. Chem. Pharm. **184**, 20.

Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Acetamid entsteht Methylendisulfonsäure, $CH_2 \begin{cases} SO_2OH \\ SO_2OH \end{cases}$.

Acetamid vereinigt sich leicht schon in der Kälte mit Aldehyden [1]). Beim Erhitzen des Acetaldehyds mit dem Amid im geschlossenen Rohr erhält man die in Prismen krystallisirende Verbindung $(CH_3CONH)_2(CH_3CH)''$, deren Entstehung nach folgender Gleichung leicht verständlich ist:

$$CH_3COH + 2 \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = H_2O + \left.\begin{matrix} (CH_3CO)_2 \\ (CH_3CH) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Mit Chloral vereinigt sich Acetamid zu einer aus Alkohol sowie Aether schön krystallisirenden Verbindung, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCCl_3COH$, welche bis zum Schmelzpunkt, 156°, erhitzt, eine tiefgehende Zersetzung erleidet. Wässerige Alkalien scheiden aus der Verbindung Chloroform ab.

Der Versuch, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Acetamid ein Thioamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, zu gewinnen, ist nicht gelungen, da die Reaction im geschlossenen Rohr erst gegen 200° beginnt und bei dieser Temperatur weiter geht; als Zersetzungsproducte treten Kohlenoxysulfid, Kohlenoxyd, Schwefel- und Cyanwasserstoff auf.

Abkömmlinge des Acetamids, welche durch Substitution von Amidwasserstoff entstehen.

Durch Eintritt eines Alkoholradicals an die Stelle eines Wasserstoffatoms des Amids entstehen Verbindungen, welche in ihrem Charakter dem Acetamid sehr nahe stehen, während Substitution dieses Wasserstoffs durch Säureradicale die Bildung von Di- resp. Tri-amiden veranlasst, welche in ihren chemischen Eigenschaften weit von dem ursprünglichen Amid abweichen; hier sind zunächst die ersteren abgehandelt.

Aethylacetamid [2]), $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche bei 205° (nach Linnemann bei 203 bis 204°) siedet, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und aus der wässerigen Lösung

[1]) Wallach, Berl. chem. Ges. **5**, 254. [2]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. **76**, 334 und **88**, 315.

durch Kalilauge abgeschieden wird. — Das Aethylacetamid wird durch Einwirkung von concentrirtem, wässerigem Aethylamin auf Essigäther erhalten (vergl. S. 27); ferner entsteht dasselbe durch gelindes Erwärmen von Cyansäureäthyläther und Eisessig unter Entwickelung von Kohlensäure nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\end{matrix}\right\}N + CH_3COOH = \left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + CO_2.$$

Durch vorsichtige Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor [1]) auf Aethylacetamid, entsteht zunächst unter Bildung von Phosphoroxychlorid die nicht zu isolirende Verbindung $\left.\begin{matrix}CH_3CCl_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, welche unter Verlust eines Molecüls Salzsäure in den ebenfalls unbeständigen Körper

$$\left.\begin{matrix}(CH_3CCl)''\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$$

übergeht; aus 2 Mol. des letzteren bildet sich endlich das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base, $C_8H_{15}ClN_2 \,.\, HCl$. Diese successiven Reactionen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + PCl_5 = POCl_3 + \left.\begin{matrix}CH_3CCl_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

$$\left.\begin{matrix}CH_3CCl_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N = HCl + \left.\begin{matrix}(CH_3CCl)''\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.$$

$$2\left.\begin{matrix}CH_3CCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N = C_8H_{15}ClN_2 \,.\, HCl.$$

Die chlorhaltige Base selbst, $C_8H_{15}ClN_2$, eine ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeit, geht durch Behandeln mit festem Kalihydrat unter Verlust von Salzsäure und Bildung von Essigsäure in die einsäurige Base, $C_6H_{14}N_2$, über, welche als Aethenyldiäthyldiamin (Aethenyldiäthylamidin Wallach's), $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$, aufzufassen ist (über Aethenylbasen mit aromatischen Radicalen s. S. 209 und 251). Folgende Gleichung erläutert die Entstehung der Base:

$$C_8H_{15}ClN_2 + 2KOH = C_6H_{14}N_2 + KCl + CH_3COOK.$$

[1]) Wallach u. M. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. **184**, 109.

Derivate des Acetamids mit aromatischen Radicalen.

Das Acetanilid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, nebst seinen durch Substitution im Radical C_6H_5 abgeleiteten Derivaten gehört zu den bestuntersuchten Abkömmlingen des Acetamids. Die grosse Zahl der hierher gehörigen Verbindungen (auch Acetnaphtalid etc.) kann nur in möglichster Kürze abgehandelt werden. Diese Acetverbindungen entstehen allgemein durch Einwirkung von Chloracetyl oder Eisessig auf aromatische Amine; sie sind in Wasser entweder schwer oder gar nicht, in Alkohol meist leicht löslich. Dieselben haben besonderes Interesse dadurch, dass aus ihnen durch glatte Zersetzungen eine grosse Zahl von Aminen darstellbar ist, welche in früheren Abschnitten beschrieben sind.

Acetanilid[1]), Phenylacetamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Dasselbe krystallisirt in farblosen, glänzenden, rhomboëdrischen Tafeln, schmilzt bei 112 bis 113°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser; es siedet unverändert bei 292°.

Zur Darstellung desselben erhält man ein Gemisch gleicher Mengen Anilin und Eisessig zwei Tage lang im Sieden und destillirt sodann; durch Umkrystallisiren aus Alkohol, auch durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, ist das Acetanilid leicht rein zu erhalten.

Chemisches Verhalten des Acetanilids. Das eine Wasserstoffatom des Acetanilids kann, wenn auch schwierig, durch Metalle ersetzt werden; durch Schmelzen desselben mit Quecksilberoxyd entsteht die Verbindung $\left(\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N\right)_2 Hg$, welche kleine, bei 215° schmelzende Krystalle bildet. — Durch Kochen mit Schwefelsäure wird Acetanilid glatt in Essigsäure und Anilin gespalten, ebenso durch Alkalien.

Salpetrige Säure, in eine Lösung desselben in Eisessig eingeleitet, bildet das höchst unbeständige Nitrosoacetanilid[2]), $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5 \\ NO \end{matrix}\right\} N$. — Die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor[3]) ist ziemlich complicirt, analog der auf Aethylacetamid (S. 449). Zuerst entsteht,

[1]) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 87, 164. Merz und Weith, Berl. chem. Ges. 2, 432. [2]) O. Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 464. [3]) Vergl. Wallach u. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. 184, 86 ff.; auch Lippmann, Berl. chem. Ges. 7, 541.

wenn die Temperatur nicht zu hoch steigt, unter Bildung von Phosphoroxychlorid der in sehr unbeständigen Prismen krystallisirende Körper, $\left.\begin{matrix} CH_3CCl_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, welcher leicht unter Verlust eines Molecüls Salzsäure in die ebenfalls unbeständige Verbindung $\left.\begin{matrix} (CH_3CCl)'' \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$ übergeht. Letztere endlich wird beim Erwärmen in das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base, $C_{16}H_{15}ClN_2$, umgewandelt nach der Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix} CH_3CCl \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N = C_{16}H_{15}ClN_2 \,.\, HCl.$$

Sowohl aus diesem Salz, als aus der ursprünglichen Verbindung entsteht durch Einwirkung von Anilin die S. 209 beschriebene Base, das Aethenyldiphenyldiamin; dasselbe bildet sich auch bei directer Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Acetanilid (Lippmann).

Substitutionsproducte des Acetanilids sind in grosser Zahl theils aus dem Acetanilid durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure etc., theils durch Erhitzen von substituirten Anilinen mit Eisessig, resp. Chloracetyl, dargestellt worden; die Substitution erstreckt sich vorwiegend auf Wasserstoffatome des Radicals Phenyl. Durch Ersatz eines derselben ist die Möglichkeit der Existenz drei isomerer Verbindungen gegeben, welche, entsprechend der bisher gebrauchten Bezeichnungsweise, als Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen unterschieden werden.

Orthoacetchloranilid[1]), $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\} N$, aus Orthochloranilin und Eisessig erhalten, bildet bei 88° schmelzende Krystalle; Metacetchloranilid, entsprechend aus Metachloranilin dargestellt, krystallisirt in Nadeln, welche bei 72,5° schmelzen. — Paracetchloranilid[2]) entsteht durch Einleiten von Chlor in eine gesättigte wässerige Acetanilidlösung; die ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heissem umkrystallisirt; sie schmelzen bei 172,5°; durch Erhitzen mit Kalilauge erhält man neben essigsaurem Kalium Parachloranilin (S. 138). — Durch länger fortgesetztes Einleiten von Chlor werden die obigen Krystalle, indem sie eine weichere Beschaffenheit annehmen, in Acetdichloranilid[3]), $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_3Cl_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, übergeführt; dasselbe liefert, mit Kalihydrat erhitzt, β-Dichloranilin (S. 142). Durch

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Berl. chem. Ges. 8, 693. [2]) Mills, Ann. Chem. Pharm. 121, 281. [3]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 268.

Erhitzen von zwei isomeren Dichloranilinen (Schmelzpunkt 63° und 71,5°) mit Eisessig sind zwei weitere Acetdichloranilide erhalten, jedoch nicht näher beschrieben.

Orthoacetbromanilid[1], $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung von Chloracetyl auf Orthobromanilin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 99° schmelzenden Nadeln. — Paracetbromanilid[2], wie die Orthoverbindung aus Parabromanilin oder durch Schütteln einer kalten wässerigen Acetanilidlösung mit Brom dargestellt, bildet Nadeln, welche bei 165° schmelzen; es liefert mit Kalihydrat Parabromanilin (S. 143). — Acetdibromanilid[3], $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_6H_3Br_2\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Acetanilid (unter Wasser), auch durch Erhitzen von α-Dibromanilin (S. 145) mit Eisessig entstehend, bildet glänzende, bei 146° schmelzende Krystalle.

Acettribromanilid[4], $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_6H_2Br_3\\H\end{matrix}\right\}N$, durch kurzes Erwärmen eines Gemisches von Chloracetyl und Tribromanilin (S. 147) erhalten, krystallisirt in langen weissen, bei 232° schmelzenden Nadeln.

Acetnitranilid, $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_6H_4NO_2\\H\end{matrix}\right\}N$. Von dieser Mononitroverbindung sind die drei Isomeren bekannt, welche dem Meta-, Para- und Orthonitranilin entsprechen.

Orthoacetnitranilid[5], durch Einwirkung von Chloracetyl auf Orthonitranilin (Schmelzpunkt 71,5°) erhalten, bildet gelbliche, bei 92 bis 93° schmelzende Blätter oder Nadeln, welche in Wasser, Alkohol, Chloroform sehr leicht löslich sind; interessant ist das Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff (aus Zinn und Eisessig); nicht nur das Radical NO_2 wird reducirt, auch der Sauerstoff des Acetyls wird entfernt, so dass eine Aethenylverbindung, das Aethenylorthophenylendiamin (vergl. S. 251), entsteht.

Paracetnitranilid[6] wird durch Eintragen von Acetanilid in kalte rauchende Salpetersäure dargestellt (gleichzeitig bildet sich Orthoacetnitranilid in kleinen Mengen); durch Zusatz von Wasser fällt jenes

[1] Körner, Jahresber. d. Chem. 1875, 342. [2] Mills, Ann. Chem. Pharm. 121, 281. [3] Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 267 und Remmers, Berl. chem. Ges. 7, 348. [4] Remmers, daselbst S. 350. [5] Hübner und Rudolph, Berl. chem. Ges. 8, 471. [6] A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 121, 281.

aus und wird durch Umkrystallisiren leicht gereinigt; es schmilzt bei 207° (Rudnew); bei längerem Erhitzen mit Aetzkali liefert dasselbe Paranitrophenol vom Schmelzpunkt 114°. Durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs [1]) (aus Zinn und Salzsäure) wird Paraphenylendiamin als salzsaures Salz erhalten.

Metacetnitranilid [2]) ist durch Zusammenreiben von Metanitranilin (Schmelzpunkt 110°) mit Chloracetyl, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in hellgelben, glänzenden, bei 141 bis 143° schmelzenden Blättchen gewonnen worden.

Acetdinitranilid [3]), $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ C_6H_3(NO_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}N$, wird durch allmäliges Eintragen von Acetanilid (1 Thl.) in ein Gemisch von 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, Fällen der Lösung mit eiskaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser in reinem Zustande dargestellt; es bildet lange, fast farblose Nadeln, welche in Alkohol leicht löslich sind und bei 120° schmelzen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali erhält man bei 175° schmelzendes Dinitroanilin (vergl. S. 157).

Orthoacetchlornitranilid, $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ C_6H_3ClNO_2\\ H\end{matrix}\right\}N$, durch Behandlung von Orthoacetchloranilid (s. oben S. 451) mit kalter Salpetersäure erhalten, bildet bei 153 bis 154° schmelzende Krystalle. Andere, mit dieser isomere, Verbindungen sind nicht näher beschrieben.

Paracetbromnitranilid [4]), $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ C_6H_3BrNO_2\\ H\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in durchsichtigen, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 104°, wird durch Behandeln von Paracetbromanilid (S. 452) mit concentrirter Salpetersäure dargestellt; durch Erhitzen mit Kali entsteht Bromnitranilin (Schmelzpunkt 111°) vergl. S. 161.

Acetdibromnitranilid [5]), $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ C_6H_2Br_2NO_2\\ H\end{matrix}\right\}N$, bildet gelbe, bei 209° schmelzende Nadeln; es entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetdibromanilid (S. 452). Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird Dibromnitrophenol, $C_6H_2Br_2NO_2OH$, durch Ammoniak (bei 150°) Dibromnitranilin (Schmelzpunkt 123°) gebildet.

1) Hobrecker, Berl. chem. Ges. 5, 920. 2) V. Meyer u. Stüber, Berl. chem. Ges. 4, 960. 3) Rudnew, Zeitschr. Chem. 1871, 202. 4) Hübner und Retschy, Berl. chem. Ges. 6, 796. 5) Remmers, Berl. chem. Ges. 7, 349.

Derivate des Acetanilids, entstanden durch Substitution des einen Anilidwasserstoffatoms, sind ebenfalls dargestellt: Methylacetanilid[1], $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$, bildet sich neben salzsaurem Methylanilin durch Einwirkung von Chloracetyl auf Methylanilin (S. 177); aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Methylacetanilid in schönen, bei 104^0 schmelzenden Nadeln ab; es siedet zwischen 240 und 250^0.

Phenylacetanilid[2], Diphenylacetamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}\right\} N$, ist durch Einwirkung von Acetylchlorid auf in Benzol gelöstes Diphenylamin in perlglänzenden, bei $99,5^0$ schmelzenden Tafeln erhalten worden.

Acettoluidid, Tolylacetamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_4CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$, und Derivate.

Wie das Anilin und seine Substitutionsproducte den Ausgangspunkt bilden zur Darstellung des Acetanilids etc., so die isomeren Toluidine und ihre Abkömmlinge zur Gewinnung der Acettoluidide und ihrer Derivate. Entsprechend den drei bekannten Toluidinen (S. 214, 218 und 229) sind drei Acettoluidide dargestellt, von welchen zahlreiche Substitutionsproducte abgeleitet werden können; wird ein Wasserstoffatom des Acetamids durch das dem Radical Tolyl, $(C_6H_4CH_3)'$, isomere Benzyl, $(C_6H_5CH_2)'$, ersetzt, so entsteht das Benzylacetamid. Die Eigenschaften, das chemische Verhalten aller dieser Körper sind denen des Acetanilids etc. sehr ähnlich.

Ortho-acettoluidid[3], $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ CH_3CO \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Erhitzen von Orthotoluidin (S. 214) mit Eisessig erhalten, bildet kleine, bei 65^0 schmelzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln; es siedet bei 304^0.

Paracettoluidid[4], zuerst als Nebenproduct bei Destillation des rohen, mit Eisen und Essigsäure gewonnenen Anilins beobachtet, wird rein dargestellt durch Erhitzen von Paratoluidin (S. 218) mit Eisessig; es bildet lange, bei $145,5^0$ schmelzende Nadeln. Von etwa beigemengtem Acetanilid ist das Acettoluidid leicht wegen seiner Schwerlöslichkeit in verdünnter Essigsäure zu befreien.

Metacettoluidid, wie seine Isomeren dargestellt, bildet Krystalle, welche bei 106^0 schmelzen.

[1] A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 525. [2] Merz u. Weith, Berl. chem. Ges. 6, 1511. [3] Beilstein u. Kuhlberg, Zeitschr. Chem. 1870, 103. [4] Jahresber. d. Chem. 1863, 428 u. 1864, 427.

Paracetnitrotoluidid[1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_3NO_2CH_3)\\ CH_3CO\\ H\end{matrix}\right\}N$, durch Eintragen von Paracettoluidid in concentrirte Salpetersäure, Ausfällen mit Eiswasser und Waschen mit Ammoniak erhalten, bildet citronengelbe, bei 92° schmelzende Nadeln. Durch alkoholische Kalilauge wird α-Nitroparatoluidin (S. 222) gewonnen.

Metacetnitrotoluidid[2], durch Auflösen des Metacettoluidids in concentrirter Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in kleinen, bei 196 bis 197° schmelzenden Nadeln.

Benzylacetamid[3] (Acetbenzylid), $\left.\begin{matrix}(CH_2C_6H_5)\\ CH_3CO\\ H\end{matrix}\right\}N$, wird durch Erhitzen eines Gemenges von Benzylamin und Eisessig erhalten; das über 250° Destillirende erstarrt zu strahligen, bei 30° schmelzenden Nadeln, welche blumenartig riechen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Acetylderivate des Xylidins und seiner Homologen.

Das aus dem Xylidin (vergl. S. 239) sich ableitende Acetxylidid und seine Derivate werden in derselben Weise, wie das Acetanilid etc. dargestellt. Acetxylidid[4], $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\ CH_3CO\\ H\end{matrix}\right\}N$, durch mehrtägiges Erhitzen von etwa gleichen Mengen Xylidin und Eisessig erhalten, bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, lange, bei 112 bis 113° schmelzende Nadeln, ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

Acetbromxylidid, $\left.\begin{matrix}C_8H_8Br\\ CH_3CO\\ H\end{matrix}\right\}N$, durch Schütteln der wässerigen Lösung von Acetxylidid mit Bromwasser als röthlicher Niederschlag entstehend, wird aus heissem Wasser in weissen Nadeln erhalten.

Acetdibromxylidid bildet sich auf dieselbe Weise bei Anwendung der berechneten Menge Brom in weissen, in Wasser unlöslichen Nadeln.

Acetmesidid[5], $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\ CH_3CO\\ H\end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung von Chloracetyl oder Eisessig auf Mesidin (vergl. S. 241) erhalten, bildet dünne, bei

[1] Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 23. [2] Beilstein u. Kuhlberg, Zeitschr. Chem. 1870, 417. [3] Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 697. [4] Genz, Berl. chem. Ges. 2, 686 und 3, 225. [5] Biedermann u. Ledoux, Berl. chem. Ges. 8, 58. Ladenburg, daselbst 7, 1134.

214° schmelzende, sublimirbare Prismen. Durch Einwirkung von starker Salpetersäure entsteht das Acetnitromesidid, $\left.\begin{matrix} C_9H_{10}NO_2 \\ CH_3CO \\ H \end{matrix}\right\} N$, welches auch aus Nitromesidin (S. 242) durch Chloracetyl erhalten wird; es bildet seideglänzende, bei 188° (182° Biedermann u. Ledoux) schmelzende Nadeln. Acetdinitromesidid, $\left.\begin{matrix} C_9H_9(NO_2)_2 \\ CH_3CO \\ H \end{matrix}\right\} N$, aus heissem Alkohol in weissen, bei 275° schmelzenden Nadeln krystallisirend, wird durch Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure auf Acetnitromesidid dargestellt; durch Erhitzen mit Salzsäure (auf 160°) entsteht Dinitromesidin (S. 243).

Acetylabkömmlinge des Phenylendiamins und seiner Homologen.

Dieselben bilden sich auf ganz ähnliche Weise, wie die der Monamine. Diacetoparaphenylendiamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (CH_3CO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, durch Erhitzen von Paraphenylendiamin (S. 253) mit Eisessig erhalten, krystallisirt in harten, bei 295° schmelzenden Octaëdern. Durch vorsichtige Einwirkung von Salpetersäure (in überschüssigem Eisessig gelöst) bildet sich Diacetomononitroparaphenylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2 \\ (CH_3CO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, in gelben, bei 184° schmelzenden Nadeln, welche durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge Nitroparaphenylendiamin (S. 254) liefern.

Diacetometaphenylendiamin[2]), gleich der isomeren Paraverbindung aus Metaphenylendiamin (S. 255) erhalten, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in harten, bei 191° schmelzenden Prismen. Das Mononitroderivat, durch Eingiessen der eisessigsauren Lösung der Diacetverbindung in starke Salpetersäure gewonnen, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 246°. Durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge erhält man Nitrometaphenylendiamin (S. 256), durch längeres Erhitzen Amidonitrophenol (S. 168).

Monacettoluylendiamin[3]), $\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ CH_3CO \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. α-Toluylendiamin (vergl. S. 259) mit 1 bis 2 Mol. Eisessig; es bildet hellgelbe, bei 159° schmelzende Prismen.

1) Biedermann u. Ledoux, Berl. chem. Ges. 7, 1533. 2) Barbaglia, Berl. chem. Ges. 7, 1258. 3) Tiemann, Berl. chem. Ges. 3, 221.

Diacettoluylendiamin[1], $\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ (CH_3CO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, bei Anwendung eines Ueberschusses von Eisessig aus α-Toluylendiamin entstehend, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, bei 221° schmelzenden Nadeln. Durch Eintragen der Verbindung in kalte rauchende Salpetersäure erhält man Diacetnitrotoluylendiamin[2] in weissen, bei 253° schmelzenden Nadeln, welche am besten aus Aceton umkrystallisirt werden.

Diacetmesitylendiamin[3], $\left.\begin{matrix} C_9H_{10} \\ (CH_3CO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, aus dem Mesitylendiamin (S. 265) durch Erhitzen mit Eisessig erhalten, krystallisirt in sublimirbaren, über 300° schmelzenden Nadeln.

Acetamidodiphenyl[4], $\left.\begin{matrix} (C_{12}H_9)' \\ CH_3CO \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Dasselbe wird durch Erhitzen des Amidodiphenyls (vergl. S. 304) mit Eisessig gewonnen; es bildet lange, bei 167° schmelzende Nadeln. — Diacetbenzidin[5] (Diacetodiamidodiphenyl), $\left.\begin{matrix} C_{12}H_8 \\ (CH_3CO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt in weissen, bei 300° schmelzenden Nadeln, entsteht durch mehrstündiges Kochen des Benzidins (s. S. 307) mit Eisessig; durch Behandeln mit kalter rauchender Salpetersäure wird es in Diacetdinitrobenzidin umgewandelt.

Acetnaphtalid, Naphtylacetamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_{10}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Von dieser Verbindung existiren zwei isomere Modificationen, welche dem α- und β-Naphtylamin (S. 352 und 354) entsprechen.

α-Acetnaphtalid[6], wird durch lange fortgesetztes Kochen von α-Naphtylamin mit Eisessig erhalten, krystallisirt in blassrothen, bei 159° schmelzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser unlöslich. Durch vorsichtige Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das in Eisessig ge-

[1]) Tiemann, daselbst. Koch, Compt. rend. 68, 1568. [2]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. 8, 1211. [3]) Ladenburg, daselbst S. 678. [4]) Osten, Berl. chem. Ges. 7, 173. [5]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 236. [6]) Rother, Zeitschr. Chem. 1871, 722. Andreoni u. Biedermann, Berl. chem. Ges. 6, 342. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 220.

löste Acetnaphtalid bilden sich zwei isomere Acetnitronaphtalide,

$$\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_{10}H_6NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

welche bisher nicht vollständig getrennt werden konnten. Das homogene Gemenge, welches aus gelben, bei 171° schmelzenden Nadeln besteht, wird durch gelindes Erwärmen mit Kalilauge in zwei Nitronaphtylamine (α und β), durch längeres Kochen in zwei scharf zu trennende Nitronaphtole, $C_{10}H_6(NO_2)OH$, vom Schmelpunkt 164° und 128° umgewandelt.

Acetdinitronaphtalid[1]), $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_{10}H_5(NO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch Erwärmen einer Lösung von Acetnaphtalid in Eisessig mit rauchender Salpetersäure bis zur schwachen Gasentwicklung dargestellt; sublimirt, bildet es feine, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 247°. Durch Erhitzen mit Ammoniak auf 140° entsteht Dinitronaphtylamin (S. 357).

Acetbromnaphtalid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_{10}H_6Br \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Eintröpfeln von Brom zu Schwefelkohlenstoff, in welchem Acetnaphtalid suspendirt ist, erhalten, krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 192° schmelzen. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das in Eisessig gelöste Acetbromnaphtalid bildet sich Acetbromnitronaphtalid[2]) in hellgelben, bei 232° schmelzenden Nadeln; durch Erhitzen desselben mit alkoholischem Ammoniak auf 160° entsteht Bromnitronaphtylamin (S. 356).

β-Acetnaphtalid[3]), durch Erhitzen von β-Naphtylamin (S. 354) mit Eisessig gewonnen, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, bei 132° schmelzenden Blättern.

Derivate des Acetamids, welche durch Substitution des Wasserstoffs im Säureradicale entstehen.

Das Monochloracetamid[4]), $\left.\begin{matrix} CH_2ClCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Einwirkung starken wässerigen Ammoniaks auf Monochloressigäther oder durch Einleiten von Ammoniakgas in denselben erhalten; im ersteren Falle

1) Liebermann u. Hammerschlag, Ann. Chem. Pharm. **183**, 273. 2) Liebermann, daselbst 260. 3) Liebermann, daselbst 267. 4) Wilm, Ann. Chem. Pharm. **102**, 110.

lässt man beide Flüssigkeiten auf einander geschichtet stehen; das Amid scheidet sich in dicken Prismen aus, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bei 119,5° schmelzen, bei 116° erstarren und bei 224 bis 225° sieden. — Wird bei der Darstellung alkoholisches Ammoniak angewendet, so entstehen durch Elimination des Chlors andere Producte (s. unten Glycocollamid).

Das Monochloracetamid wird auch durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Monochloracetylchlorid gewonnen nach der Gleichung:

$$CH_2ClCOCl + 2NH_3 = NH_4Cl + \left.\begin{matrix}CH_2ClCO\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Von dem gleichzeitig entstandenen Salmiak trennt man das Amid durch Behandeln des Products mit absolutem Alkohol.

Die durch Kochen der wässerigen Amidlösung mit Quecksilberoxyd erhaltene Verbindung, $(CH_2ClCONH)_2Hg$, bildet lange, dünne, in kaltem Wasser kaum lösliche Nadeln.

Chloracetanilid[1]) (Phenylchloracetamid), $\left.\begin{matrix}CH_2ClCO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ (isomer mit den Acetchloraniliden S. 451), durch Einwirkung von Chloracetylchlorid, $CH_2ClCOCl$, auf Anilin erhalten, krystallisirt in feinen, bei 97° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln, welche in Wasser schwer, in Aether leicht löslich sind.

Chloracettoluidid[2]), $\left.\begin{matrix}CH_2ClCO\\C_6H_4CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$, ist bei Anwendung von Toluidin in analoger Weise dargestellt und bildet prismatische, bei 162° schmelzende, in Wasser fast unlösliche Nadeln.

Dichloracetamid[3]), $\left.\begin{matrix}CHCl_2CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird am zweckmässigsten aus dem Dichloressigäther mittelst wässerigen Ammoniaks dargestellt; dasselbe krystallisirt in rhombischen Säulen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bei 94,5° schmelzen und bei 233 bis 234° sieden. — Fünffach-Chlorphosphor[4]), PCl_5, wirkt auf das Dichloracetamid unter Entwickelung von Salzsäure ein; der entstehende, schön krystallisirende, jedoch unbeständige Körper ist nach der Formel:

$$C_2HCl_5NOP = \left.\begin{matrix}(CCl_2HCCl)''\\(POCl_2)'\end{matrix}\right\}N$$

zusammengesetzt (vergl. das Verhalten des Trichloracetamids).

1) Tomasi, Berl. chem. Ges. 6, 569; auch P. Meyer, daselbst 8, 1154.
2) Tomasi, daselbst. 3) Geuther und Fischer, Jahresber. d. Chem. 1864, 317. 4) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 28.

Trichloracetamid, $\left.\begin{matrix} CCl_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird, wie die beiden chlorärmeren Amide, am besten aus dem Trichloressigäther durch langsame Einwirkung von wässerigem Ammoniak gewonnen. Cloëz[1]), welcher zuerst diese Bildungsweise beobachtete, fand auch, dass das Amid durch Behandlung von Perchlorameisenäther, $ClCOOC_2Cl_5$, mit Ammoniak entstehe. Malaguti[2]) bewies die Bildung desselben aus Trichloracetychlorid, CCl_3COCl, Perchloräthyläther, $\left.\begin{matrix} C_2Cl_5 \\ C_2Cl_5 \end{matrix}\right\} O$, und aus Perchloressigäther, $CCl_3COOC_2Cl_5$, durch die Einwirkung von Ammoniak.

Das Trichloracetamid bildet luftbeständige, rhombische Säulen, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol sowie Aether leicht löslich sind; es schmilzt bei 136°, siedet bei 238 bis 239°[3]).

Durch Erwärmen mit wässerigem Ammoniak, sowie mit verdünnter Salpetersäure nimmt das Amid 1 Molecül Wasser auf und geht in trichloressigsaures Ammon über. Alkalien bewirken beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung Bildung von trichloressigsaurem Salz, welches unter Abspaltung von Chloroform weiter in kohlensaures Salz zerlegt wird. — Mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, zerfällt Trichloracetamid in saures kohlensaures Ammon und Chloroform:

$$\left.\begin{matrix} CCl_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2H_2O = CCl_3H + CO\left\{\begin{matrix} ONH_4 \\ OH \end{matrix}\right. .$$

Durch Einwirkung feuchten Chlors auf das Amid entsteht (nach Cloëz) Chloracetamsäure, C_2HCl_4NO, welche wohl als Trichloracetamid, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, aufgefasst werden muss:

$$\left.\begin{matrix} CCl_3CO \\ H \\ Cl \end{matrix}\right\} N.$$

Diese schwach saure Verbindung krystallisirt in Nadeln, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich sind.

Die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor[4]) auf Trichloracetamid ist höchst bemerkenswerth; beim Erwärmen gleicher Molecüle findet lebhafte Reaction statt; Salzsäure und geringe Mengen Chlor entweichen; das mit Petroleumäther gewaschene Product besitzt die Zusammensetzung C_2Cl_6NPO und bildet eine weisse, zwischen 70 und 80° schmelzende Krystallmasse, welche unzersetzt bei 255 bis 259° siedet, jedoch sich beim Aufbewahren schnell zersetzt. Nach ihrer Entstehung ist die Verbindung als Tetrachloräthylidenimid-Chlorphosphoryl, $\left.\begin{matrix} (CCl_3CCl)'' \\ (POCl_2)' \end{matrix}\right\} N$,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 60, 260. [2]) Compt. rend. 21, 291. 22, 853. [3]) Bischopink, Berl. chem. Ges. 6, 731. [4]) Wallach, Berl. chem. Ges. 8, 305 und Ann. Chem. Pharm. 184, 23.

aufzufassen. Folgende Gleichungen erläutern die Bildung dieses interessanten Körpers:

I.

$$\left.\begin{matrix} CCl_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + PCl_5 = \underbrace{CCl_3CCl_2NH(POCl_2)}_{\text{Hypothetische Verbindung.}} + HCl.$$

II.

$$CCl_3CCl_2NH(POCl_2) = \left.\begin{matrix} (CCl_3CCl)'' \\ (POCl_2)' \end{matrix}\right\} N + HCl.$$

Phenyltrichloracetamid[1]), $\left.\begin{matrix} CCl_3CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, ist durch Einwirkung von Anilin auf Trichloracetylchlorid dargestellt worden; es bildet silberglänzende, in Wasser unlösliche Schuppen, welche bei 82° (94° Tomasi) schmelzen. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht Dinitrophenyltrichloracetamid, $\left.\begin{matrix} CCl_3CO \\ C_6H_3(NO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, in gelben, bei 118° schmelzenden Nadeln.

Während Mono- und Tribromacetamid noch nicht dargestellt sind, ist Dibromacetamid, $\left.\begin{matrix} CHBr_2CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, aus Dibromessigäther mittelst Ammoniak[2]) in langen, spröden, bei 156° schmelzenden Nadeln erhalten worden.

Von den Jodsubstitutionsproducten ist das Monojodacetamid,

$$\left.\begin{matrix} CH_2JCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

durch Einwirkung[3]) von Jodkalium auf eine alkoholische Lösung von Monochloracetamid in weissen, ziemlich unbeständigen Prismen erhalten worden; das Dijodacetamid, $\left.\begin{matrix} CHJ_2CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, aus dem Dijodessigäther durch Ammoniak dargestellt, bildet eine blassgelbe, in Wasser schwer lösliche Krystallmasse.

Cyanacetamid[4]), $\left.\begin{matrix} CH_2CNCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Eindunsten von mit Ammoniak versetztem Cyanessigäther in Krystallen vom Schmelzpunkt 105° erhalten.

[1]) Judson, Berl. chem. Ges. 3, 783; Tomasi, daselbst 7, 129. [2]) Schäffer, Berl. chem. Ges. 4, 369. [3]) Menschutkin u. Jermolajeff, Berl. chem. Ges. 3, 988. [4]) van t'Hoff, Berl. chem. Ges. 7, 1383.

Glycolamid (Glycolsäureamid), $\left.\begin{matrix}CH_2OHCO\\H_2\end{matrix}\right\}N$ (isomer mit Glycocoll, CH_2NH_2COOH), bildet verzweigte, dem Salmiak ähnliche Krystalle, welche bei 120° schmelzen, in Wasser leicht (mit schwach saurer Reaction), in Alkohol schwer löslich sind. Dasselbe ist auf verschiedene Weise dargestellt worden, zuerst durch Erhitzen von saurem tartron-(oxymalon)-saurem Ammoniak [1]), welches, im Oelbade auf 150° erwärmt, unter Kohlensäureentwickelung schmilzt und in glycolsaures Ammon übergeht; dieses liefert nach längerem Erhitzen unter Verlust eines Molecüls Wasser Glycolamid. Die beiden Reactionen finden ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

$$CH(OH)\left\{\begin{matrix}COOH\\COONH_4\end{matrix}\right. = CO_2 + H_2O + \left.\begin{matrix}CH_2OHCO\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Ferner entsteht Glycolamid durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Glycolid (Dessaignes) durch directe Vereinigung:

$$CH_2OCO + NH_3 = \left.\begin{matrix}CH_2OHCO\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Heintz [2]) hat das Amid aus Glycolsäureäthyläther mittelst Ammoniak dargestellt. — Durch wässerige Salzsäure wird das Glycolamid leicht unter Aufnahme von Wasser in Glycolsäure und Ammoniak zerlegt; mit Salzsäuregas auf 130° erhitzt, zerfällt es in Glycolid und Ammoniak.

Glycoläthylamid [3]), $\left.\begin{matrix}CH_2OHCO\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Erwärmen des Glycolsäureäthers mit alkoholischem Aethylamin entstehend, bleibt beim Verdunsten als Syrup zurück, welcher, vorsichtig erhitzt, bei 250° destillirt; derselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Isomer mit dieser Verbindung ist das **Aethyloglycolamid**: das Amid der Aethylglycolsäure, $\left.\begin{matrix}CH_2(OC_2H_5)CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, welches durch Einwirkung von Ammoniak [4]) auf Aethylglycolsäureäther in Prismen erhalten wird; es ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Diglycolsäurediamid [5]), $\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$. Wegen der nahen Beziehungen der Diglycolsäure und verwandter Verbindungen zur Glycolsäure mögen die Amide derselben hier abgehandelt werden. Das Diglycolsäurediamid entsteht durch Behandeln des Diglycolsäure-

1) Dessaignes, Ann. Chem. Pharm. **89**, 343. Ueber die Darstellung der Oxymalonsäure s. dies Lehrbuch II, 395. 2) Jahresber. d. Chem. 1861, 446. 3) Heintz, Ann. Chem. Pharm. **129**, 29. 4) Heintz, daselbst 39. 5) Heintz, daselbst **144**, 103.

äthers, $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\} O \begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$, mit dem zweifachen Volum gesättigten alkoholischen Ammoniaks und wird durch Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt; es bildet rhombische, in Wasser leicht lösliche Prismen, ist eine sehr schwache Base. — Beim Erwärmen mit Wasser bildet sich unter Aufnahme eines Molecüls Wasser diglycolaminsaures Ammoniak, $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\} O \begin{matrix}COONH_4\\CONH_2\end{matrix}$. Bei vorsichtigem Erwärmen schmilzt das Amid unzersetzt, stärker erhitzt geht es unter Verlust eines Molecüls Ammoniak über in

Diglycolimid[1], $\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} O \right) \left.\begin{matrix}CO\\CO\\H\end{matrix}\right\} N$, welches in seideglänzenden Nadeln sublimirt; dasselbe wird auch beim Erhitzen des sauren diglycolsauren Ammoniaks auf 250° erhalten nach der Gleichung:

$$\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} O \right)'' \begin{matrix}COOH\\COONH_4\end{matrix} = \left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} O \right) \left.\begin{matrix}CO\\CO\\H\end{matrix}\right\} N + 2\,H_2O.$$

Das Diglycolimid löst sich in Wasser, Alkohol und Aether; schmilzt bei 142°; es vereinigt sich nicht mit Säuren, besitzt dagegen ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom, ist also eine schwache Säure. Die Silberverbindung, $\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} O \right) \left.\begin{matrix}CO\\CO\\Ag\end{matrix}\right\} N$, wird durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von mit salpetersaurem Silber vermengtem Diglycolimid in weissen Krystallen erhalten.

Thiodiglycoldiamid[2] (Monosulfacetamid), $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\} S \left.\begin{matrix}CO\\CO\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch Zusatz von alkoholischem Schwefelammonium zu einer concentrirten Lösung von Monochloracetamid in Alkohol nach der Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix}CH_2ClCO\\H_2\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}H_4N\\H_4N\end{matrix}\right\} S = 2\,NH_4Cl + \begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} S \left.\begin{matrix}CO\\CO\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Das Thiodiglycoldiamid bildet kleine, in Wasser sowie Alkohol schwer lösliche Quadratoktaëder, welche bei längerem Schmelzen sich zersetzen. Das dem Diglycolimid entsprechende

Thiodiglycolimid[3], $\left.\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} S \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H\right\} N$, entsteht beim Erhitzen des sauren thiodiglycolsauren Ammons auf 190° unter Austritt von zwei

[1]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. 128, 127. [2]) Schulze, Jahresber. d. Chem. 1864, 325. [3]) Jahresber. d. Chem. 1865, 345.

Molecülen Wasser (ganz analog der Bildung des Diglycolimids) und krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, welche bei 128⁰ schmelzen, schon gegen 100⁰ sublimiren und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Auch die Silberverbindung $\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\} S \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\ Ag\end{matrix}\right\} N$ existirt; sie bildet einen flockigen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag.

Glycocollamid [1]) (Amidoessigsäureamid), $\left.\begin{matrix}CH_2NH_2CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, ist eine schwer rein darzustellende Base, welche begierig Kohlensäure anzieht und in zarten, zerfliesslichen Nadeln krystallisirt; es bildet sich (neben den unten beschriebenen Amiden der Di- und Tri-glycolamidsäure) bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak (8 Vol.) auf Monochloressigäther (1 Vol.); man lässt das Gemenge zuerst stehen, erwärmt dann auf 60 bis 70⁰. Das Glycocollamid entsteht auch in geringen Mengen durch Erhitzen von trockenem Glycocoll mit absolut alkoholischem Ammoniak auf 160⁰ [2]). Das salzsaure Glycocollamid, $\left.\begin{matrix}CH_2NH_2CO\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, aus welchem die Base durch Silberoxyd gewonnen wird, bildet klinorhombische Nadeln, es vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem in Prismen krystallisirenden Doppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}CH_2NH_2CO\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$.

Phenylglycocollamid [3]), $\left.\begin{matrix}CH_2NHC_6H_5CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, durch vorsichtiges Erhitzen gleicher Molecüle Chloracetamid (S. 458) und Anilin erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, bei 133⁰ schmelzenden Nadeln. — Paratolylglycocollamid [4]), $\left.\begin{matrix}CH_2NHC_7H_7CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, durch Erwärmen von Chloracetamid mit Paratoluidin entstehend, bildet in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 162⁰. Beim Erhitzen des Amids entsteht durch Zusammentritt von 2 Mol. unter Verlust eines Mol. Toluidin Diglycoltoluidsäurediamid,

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\} NC_7H_7 \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2,$$

welches in irisirenden, bei 250⁰ schmelzenden Blättern krystallisirt.

Phenylglycocollanilid [5]), $\left.\begin{matrix}CH_2NHC_6H_5CO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet bei 107⁰ schmelzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln; es wird dargestellt durch

[1]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. 148, 181. [2]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. 150, 67. [3]) P. Meyer, Berl. chem. Ges. 8, 1157. [4]) Daselbst 1160. [5]) Wischin und Wilm, Zeitschr. Chem. 1868, 266; P. Meyer, Berl. chem. Ges. 8, 1158.

Erhitzen von Monochloressigäther mit überschüssigem Anilin und Wasser, oder durch Einwirkung von Anilin auf Chloracetanilid (s. S. 459). — Phenylglycocolltoluidid, $\left.\begin{matrix}CH_2(NHC_6H_5)CO\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung von Anilin auf Chloracettoluidid (S. 459) erhalten, krystallisirt in Nadeln (Schmelzpunkt 172⁰).

Hippuramid [1]), Benzoylglycocollamid,

$$\left.\begin{matrix}CH_2(NHC_6H_5CO)CO\\H_2\end{matrix}\right\}N,$$

setzt sich aus heissem Alkohol oder Wasser in dicken Krystallen vom Schmelzpunkt 183⁰ ab, ist in kaltem Wasser, Alkohol, Aether fast unlöslich; es wird am besten durch Stehenlassen einer Lösung von Hippursäureäther in alkoholischem Ammoniak dargestellt.

Das Hippuramid ist eine schwache Base; die aus heisser Salzsäure in weissen Nadeln krystallisirende salzsaure Verbindung zerfällt mit Wasser leicht in ihre Componenten.

Diglycolamidsäurediamid [2]), $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}NH\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht immer neben Glycocollamid (s. vor. S.); aus der Lösung der salzsauren Verbindung mittelst Silberoxyds gewonnen, krystallisirt es in rhombischen Tafeln; es besitzt die Eigenschaften einer starken einsäurigen Base. Das salzsaure Diglycolamidsäurediamid krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen. — Triglycolamidsäuretriamid, $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}N\begin{matrix}CO\\CO\\CO\end{matrix}\right)'''\\H_6\end{matrix}\right\}N_3$, welches neben dem Diglycolamidsäurediamid entsteht, wird am besten durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Triglycolamidsäureäther dargestellt; die ausgeschiedenen Krystalle bilden zarte, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Blättchen. Das Triglycolamidsäuretriamid ist eine schwache einsäurige Base, welche schon in wässeriger Lösung Ammoniak verliert; die salzsaure Verbindung krystallisirt in rhombischen Prismen, das Platinchloriddoppelsalz in dunkelgelben rectangulären Tafeln.

[1]) Jaquemin und Schlagdenhaufen, Jahresber. d. Chem. 1857, 368. W. Conrad, Journ. pr. Chem. [2] **15**, 248. [2]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. **140**, 267 und **148**, 177.

Diglycolamidsäuredianilid[1], $\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}NH\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monochloracetanilid (S. 459) neben Chlorammonium gebildet; aus heissem Wasser krystallisirt es in weissen, bei 140,5° schmelzenden Nadeln, bildet als Base gut krystallisirende Salze. Die entsprechende Paratolylverbindung, bei Anwendung von Monochloracettoluidid entstehend, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 149,5°.

Diacetamid, $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}N$.

Das Diacetamid, der einfachste Repräsentant der secundären Amide, leitet sich, wie die Formel zeigt, von einem Molecül Ammoniak ab dadurch, dass zwei Wasserstoffatome durch zwei Acetylradicale substituirt sind. Dasselbe entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen von salzsaurem Acetamid auf 200° oder beim Erhitzen von Acetamid[2] im Strom trockner Salzsäure. Von dem unveränderten Acetamid trennt man das Diacetamid durch Auflösen des Products in Aether und Einleiten von Salzsäure; salzsaures Acetamid fällt aus, während Diacetamid in Lösung bleibt. Die Bildung des Diacetamids wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\}N + HCl = H_4NCl + \left.\begin{matrix}(CH_3CO)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Ferner entsteht das Diacetamid durch Erhitzen von Acetonitril mit Eisessig durch directe Vereinigung:

$$CH_3CN + CH_3COOH = \left.\begin{matrix}(CH_3CO)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Die Rückbildung beider Componenten kann durch Erhitzen des Diacetamids mit Chlorzink bewirkt werden. Das Diacetamid krystallisirt in langen, in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln, welche bei 215° sieden; es ist ohne alle basischen Eigenschaften.

Dibromdiacetamid[3], $\left.\begin{matrix}CH_2BrCO\\CH_2BrCO\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet sich durch die Einwirkung des Wassers auf bromwasserstoffsaures Bromacetonitril,

$$CH_2BrCN \,.\, HBr,$$

nach folgender Gleichung:

[1]) P. Meyer, Berl. chem. Ges. 8, 1154. [2]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. 103, 326. [3]) Engler, Ann. Chem. Pharm. 142, 70.

$$2\,(CH_2BrCN\,.\,HBr) + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}(CH_2BrCO)_2\\ H\end{matrix}\right\}N + NH_4Br + HBr.$$

Das Amid krystallisirt in langen, bei 98° schmelzenden Nadeln, welche in Wasser kaum löslich sind.

Aethyldiacetamid[1], $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Erhitzen gleicher Molecüle Cyansäureäthyl und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180 bis 200° nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}\right\}O = CO_2 + \left.\begin{matrix}(CH_3CO)_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N$$

Das Aethyldiacetamid ist eine wasserhelle, bei 190° siedende Flüssigkeit; auffallend ist der niedrige Siedepunkt (vergl. den des Diacetamids, des Aethylacetamids S. 448).

Phenyldiacetamid[2], $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, wird durch Erhitzen von Eisessig mit Phenylsenföl auf 130 bis 140° erhalten; die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$2\,(CH_3COOH) + \left.\begin{matrix}CS\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N = CO_2 + H_2S + \left.\begin{matrix}(CH_3CO)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Die Verbindung bildet dem Acetanilid ähnliche, bei 111° schmelzende Krystalle; beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Anilin und essigsaures Kali.

Tribromphenyldiacetamid[3], $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\\ C_6H_2Br_3\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Tribromanilin unter Austritt eines Molecüls Wasser; es bildet lange weisse, bei 123° schmelzende Nadeln, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Triacetamid[4], $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}\right\}N.$

Dasselbe entsteht in kleinen Mengen beim Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäureanhydrid auf 200° (im geschlossenen Rohr). Der nach Abdestilliren des Anhydrids bleibende Rückstand wird durch Um-

[1]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 88, 315. [2]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 3, 771. [3]) Remmers, daselbst 7, 350. [4]) Wichelhaus, daselbst 3, 847.

krystallisiren aus Aether gereinigt. Das Triacetamid ist gegen Säuren, wie Basen indifferent; es bildet kleine weisse, biegsame Nadeln, welche bei 78 bis 79° schmelzen.

Propionsäureamid und Derivate desselben.

Propionamid, $\left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Dasselbe bildet in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, zerfliessliche Krystalle, welche bei 75 bis 76° schmelzen. Dasselbe wird durch Einwirkung wässerigen Ammoniaks auf Propionsäureäthyläther [1]) erhalten, ferner durch Einleiten trocknen Ammoniaks in erwärmtes Propionsäurehydrat [2]), bis der Siedepunkt auf 200° gestiegen ist; beim Erkalten bleibt das Amid als erstarrende Flüssigkeit zurück. Eine Verbindung des Propionamids mit Salzsäure entsteht durch die Einwirkung feuchten Chlors [3]) auf Propionitril, C_2H_5CN, welchem die Elemente eines Molecüls Wasser zur Bildung des Amids fehlen.

Das oben erwähnte salzsaure Propionamid besitzt die Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$$

und wird in Krystallen erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Eine andere Verbindung mit Salzsäure von der Zusammensetzung $\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 HCl$ entsteht, wenn Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Amids geleitet wird.

Durch Destillation eines Gemenges von Propionamid und Phosphorsäureanhydrid wird reines Propionitril erhalten:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = H_2O + C_2H_5CN.$$

Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt geht das Amid in Propionschwefelsäure und Aethylendisulfonsäure über.

Das einzige bisher beschriebene Derivat des Propionamids, in welchem 1 Wasserstoffatom des Amids durch ein Alkoholradical vertreten ist, das Propionanilid, $\left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch Eintropfen von Propionylchlorür in Anilin erhalten:

$$C_2H_5COCl + 2\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + \left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

[1]) Sestini, Jahresber. d. Chem. 1871, 730. [2]) Engler, Ann. Chem. Pharm. **133**, 143. [3]) R. Otto, Ann. Chem. Pharm. **132**, 185.

Das Propionanilid krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 92° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Von Producten, welche durch Substitution des Wasserstoffs im Säureradical entstanden sind, sind die folgenden dargestellt:

Dichlorpropionamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird neben Dichlorpropionitril, $C_2H_3Cl_2CN$, bei der Einwirkung trocknen Chlors [1]) auf Propionitril erhalten (etwas Wasser muss zur Bildung des Amids zugegen sein). Nach dem Abkühlen krystallisirt das Amid aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Dasselbe bildet weisse, in Alkohol und Aether lösliche Säulen oder rhombische Tafeln, welche bei 117 bis 118° schmelzen, höher erhitzt sublimiren. Das Dichlorpropionamid besitzt absolut keine basischen Eigenschaften; seine wässerige Lösung reagirt neutral. Durch Kochen derselben mit Quecksilberoxyd erhält man eine in kleinen Warzen anschiessende Verbindung:

$$HgO\,.\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2CO\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)_2.$$

Dibromdipropionamid [2]), $\left.\begin{matrix}(C_2H_4BrCO)_2\\H\end{matrix}\right\}N$, welches als Substitutionsproduct des noch unbekannten Dipropionamids, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5CO)_2\\H\end{matrix}\right\}N$, aufzufassen ist, wird ebenfalls aus dem Propionitril gewonnen. Durch Erhitzen des letzteren mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht zuerst bromwasserstoffsaures Monobrompropionitril nach der Gleichung:

$$C_2H_5CN + 2\,Br = C_2H_4BrCN\,.\,HBr.$$

Dasselbe wird beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Ammoniak und Bromwasserstoff in Dibromdipropionamid umgewandelt, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2\,(C_2H_4BrCN\,.\,HBr) + 2\,H_2O = H_4NBr + HBr + \left.\begin{matrix}(C_2H_4BrCO)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Das Amid bildet weisse Nadeln, welche in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 148° schmelzen und sich bei 152° zu zersetzen beginnen. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser erleiden sie Zersetzung.

1) R. Otto, Ann. Chem. Pharm. **116**, 195; **132**, 181. 2) Engler, Ann. Chem. Pharm. **142**, 65.

Lactamid, Oxypropionamid (Milchsäureamid).

Zusammensetzung: $C_3H_7NO_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_4(OH)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$

(isomer mit Alanin, $C_2H_4NH_2COOH$, Sarkosin, $CH_2(NHCH_3)COOH$).

Das Lactamid leitet sich von der Gährungsmilchsäure ab, während das der Fleischmilchsäure entsprechende Amid noch nicht dargestellt ist.

Dasselbe bildet strahlige, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer lösliche Krystalle, welche bei 74° schmelzen, in höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. Durch Erhitzen mit Alkalien entsteht unter Ammoniakentwickelung milchsaures Alkali.

Das Lactamid wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Milchsäureäthyläther [1]) erhalten, ferner durch Ueberleiten von Ammoniak über Lactid, sowie durch Behandeln des letzteren mit alkoholischem Ammoniak [2]). Das Lactid vereinigt sich mit einem Molecül Ammoniak zu Lactamid nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_3H_4O_2}_{\text{Lactid.}} + NH_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_4OHCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

Das Lactamid entsteht ferner neben milchsaurem Ammon durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine Lösung von Milchsäureanhydrid [3]) in absolutem Alkohol nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4OHCO \\ C_2H_4OHCO \end{matrix}\right\} O + 2NH_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_4OHCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + C_2H_4OHCOONH_4,$$

Durch Zusatz von wasserfreiem Aether zu der erhaltenen Lösung wird das Ammonsalz als Syrup gefällt, die Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Lactamid, welches durch Abpressen ganz rein erhalten wird.

Aethylolactamid, $C_5H_{11}O_2N = \left.\begin{matrix} C_2H_4(OC_2H_5)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, demnach Amid der Aethylmilchsäure, $C_2H_4(OC_2H_5)COOH$.

Die Verbindung ist durch Erwärmen von Aethylmilchsäureäther [4]) mit alkoholischem Ammoniak dargestellt worden:

$$C_2H_4(OC_2H_5)COOC_2H_5 + NH_3 = C_2H_5OH + \left.\begin{matrix} C_2H_4(OC_2H_5)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Nach dem Verdunsten bleibt das Amid als blättrige Krystallmasse zurück, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, bei 62 bis 63°

1) Brüning, Ann. Chem. Pharm. **104**, 197. 2) Wurtz u. Friedel, Ann. Chim. Phys. **63**, 108. 3) Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. **133**, 259. 4) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. **112**, 233.

schmilzt, bei 219° siedet. Durch Erwärmen mit Kalilauge entsteht äthylmilchsaures Kali, während Ammoniak entwickelt wird.

Lactäthylamid [1]), $C_5H_{11}O_2N = \left.\begin{matrix} C_2H_4OHCO \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, isomer mit dem obigen Aethylolactamid, wird durch Einwirkung von Aethylamin (in alkoholischer Lösung) auf Lactid, analog der Darstellung des Lactamids, erhalten nach der Gleichung:

$$C_3H_4O_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2H_4OHCO \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Die entstehende Krystallmasse, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmilzt bei 48°, siedet unzersetzt bei 260°. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird Aethylamin frei, während milchsaures Kali im Rückstande enthalten ist.

Paralactamid,

$$C_3H_8ON_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_4NH_2CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} CH_2(CH_2NH_2)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

Amid der (β-)Amidopropionsäure, welche der Fleischmilchsäure entspricht. Diese Verbindung kommt im normalen, wie ikterischen Menschenharne [2]) vor und kann vermöge ihrer Schwerlöslichkeit in Weingeist und Aether von anderen Bestandtheilen des Harns getrennt werden. Das Paralactamid bildet weisse, der Hippursäure ähnliche Säulen, welche schwer in kaltem Wasser, kaum in absolutem Alkohol und Aether löslich sind, über 250° schmelzen und höher erhitzt Aethylamin entwickeln. Beim Erhitzen mit Barytwasser wird nur die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak frei, die andere Hälfte wahrscheinlich als Aethylamin. Das Amid bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. Durch Einleiten salpetriger Säure entsteht Fleischmilchsäure nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_2(CH_2NH_2)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2(NOOH) = 4N + 2H_2O + CH_2(CH_2OH)COOH.$$

Lactimid [3]), $C_3H_5ON = \left.\begin{matrix} (C_2H_4CO)'' \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch Erhitzen von Alanin (α-Amidopropionsäure) im Strom trocknen Salzsäuregases auf 180 bis 200° dargestellt; es bildet sich nach der Gleichung:

$$C_2H_4NH_2COOH = H_2O + \left.\begin{matrix} C_2H_4CO \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Die Reaction ist vollendet, wenn kein Wasser mehr entweicht; die braune Masse wird mit Bleioxydhydrat gekocht, das Filtrat durch Schwefel-

[1]) Wurtz u. Friedel, Ann. Chem. Pharm. 119, 372. [2]) Baumstark, Berl. chem. Ges. 6, 883. [3]) Preu, Ann. Chem. Pharm. 134, 372.

wasserstoff entbleit, der Rückstand der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das Lactimid aufnimmt. Dasselbe krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, bei 275⁰ schmelzen, höher erhitzt unter partieller Zersetzung sublimiren.

Das Lactimid ist eine völlig indifferente Verbindung, da sie sich weder mit Säuren und noch mit Basen vereinigt.

Buttersäureamide und Derivate.

Sowohl das Amid der Gährungsbuttersäure, als das der Isobuttersäure sind dargestellt worden.

Butyramid (Amid der normalen Gährungsbuttersäure).

$$\text{Zusammensetzung: } C_4H_7ON = \left.\begin{matrix} CH_2C_2H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Das Butyramid krystallisirt in perlglänzenden, luftbeständigen Tafeln, welche leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind, bei 115⁰ schmelzen und bei 216⁰ sieden.

Dasselbe wurde zuerst von Chancel [1]) durch Schütteln von Buttersäureäthyläther mit dem sechsfachen Gewicht concentrirten wässerigen Ammoniaks dargestellt; beim Eindunsten der Lösung bleibt das Amid als schöne Krystallmasse zurück. — Dasselbe entsteht auch aus einem Buttersäureäther des Glycerins, dem Dibutyrin [2]), durch Behandeln mit wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur:

$$\underbrace{C_3H_5\left\{\begin{matrix} OH \\ (OC_3H_7CO)_2 \end{matrix}\right.}_{\text{Dibutyrin}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_3H_5(OH)_3}_{\text{Glycerin.}} + 2\left(\left.\begin{matrix} C_3H_7CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right).$$

Quecksilberbutyramid, $(C_3H_7CONH)'_2Hg$, wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in der wässerigen Butyramidlösung erhalten; es bildet perlglänzende Krystalle.

Beim Kochen von Butyramid mit Kalilauge entsteht neben Ammoniak buttersaures Kali; Buttersäure wird erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in die wässerige Lösung des Amids. — Durch Erhitzen des Amids mit Phosphorsäureanhydrid, oder dadurch, dass man jenes dampfförmig über glühenden Aetzkalk leitet, geht es unter Verlust eines Moleküls Wasser in Butyronitril, C_3H_7CN, über. — Auch Fünffach-

[1]) Compt. rend. 18, 949. [2]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] 41, 264.

Chlorphosphor wirkt wasserentziehend; zuerst entsteht eine Verbindung von Butyronitril mit Phosphorchlorür nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_7CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2\,PCl_5 = C_3H_7CN\,.\,PCl_3 + POCl_3 + 2\,HCl + Cl_2.$$

Diese unbeständige Verbindung wird durch Wasser unter Abscheidung des Nitrils zersetzt.

Durch Erhitzen des Amids mit rauchender Schwefelsäure entsteht Propylendisulfonsäure neben Butterschwefelsäure.

Butyranilid[1], $\left.\begin{matrix} C_3H_7CO \\ H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Butyrylchlorid oder auf Buttersäureanhydrid; beim Eingiessen des Products in verdünnte Salzsäure scheidet sich das Anilid als Oel ab, welches bald erstarrt; aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es perlmutterglänzende Blätter, welche in Wasser unlöslich sind, bei 90° schmelzen und sich unzersetzt destilliren lassen.

Dibromdibutyramid[2], $\left.\begin{matrix} C_3H_6BrCO \\ C_3H_6BrCO \\ H \end{matrix}\right\} N$, ein Derivat des noch unbekannten Dibutyramids, entsteht analog dem Dibromdipropionamid (vergl. S. 469) durch Einwirkung von Brom auf Butyronitril und Zersetzung der resultirenden Verbindung, $C_3H_6BrCN\,.\,HBr$, mit kochendem Wasser nach der Gleichung:

$$2\,(C_3H_6BrCN\,.\,HBr) + 2\,H_2O = HBr + H_4NBr + \left.\begin{matrix} (C_3H_6BrCO)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Dibromdibutyramid ist seinen Homologen im äusseren Ansehen und in seinen Reactionen sehr ähnlich.

Isobutyramid besitzt als Amid der Isobuttersäure die Formel: $\left.\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. — Entsprechend der Darstellung des Acetamids wird das Isobutyramid durch Erhitzen von fein gepulvertem Rhodankalium und Isobuttersäure[3]) erhalten (vergl. S. 446). Als Nebenproduct entsteht immer Isobutyronitril.

Das Isobutyramid bildet weisse, aromatisch riechende Krystalle, welche bei 101 bis 102° schmelzen, bei 216 bis 220° destilliren und schon bei niedrigerer Temperatur sublimiren; dasselbe ist in Wasser und Alkohol löslich.

[1]) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 87, 166. [2]) Engler, Ann. Chem. Pharm. 142, 69. [3]) Letts, Berl. chem. Ges. 5, 672; vergl. auch Hemilian, Ann. Chem. Pharm. 176, 7.

Nach Münch[1]) bildet das durch Erhitzen von isobuttersaurem Isobutyläther mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf 170° gewonnene Isobutyramid dünne glänzende Schuppen, welche bei 124·5° schmelzen.

Valeramid, das Amid der gewöhnlichen, durch Oxydation des Gährungsamylalkohols entstehenden Valeriansäure. Zusammensetzung:

$$C_5H_{11}ON = \left.\begin{matrix} CH_2\left(C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ H\end{matrix}\right.\right)CO \\ H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Das Valeramid bildet grosse dünne Tafeln, welche leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, bei 126 bis 128° schmelzen und weit unterhalb ihres Siedepunktes (230 bis 232°) sublimiren.

Das Valeramid wird durch Schütteln von Valeriansäureäther[2]) mit dem achtfachen Volumen concentrirten wässerigen Ammoniaks dargestellt; die Lösung hinterlässt das krystallinische Amid. — Dasselbe kann auch nach der Reaction von Letts (vergl. S. 473 u. 446) durch Erhitzen von Valeriansäure mit Rhodankalium erhalten werden. Das secundär entstehende Valeronitril, C_4H_9CN, destillirt zwischen 125 und 128° ab, während das Valeramid bei 230 bis 232° ohne Zersetzung siedet. Die Entstehung des ersteren findet ihre Erklärung durch die Gleichung:

$$HSCN + C_4H_9COOH = CO_2 + H_2S + \underbrace{C_4H_9CN}_{\text{Valeronitril.}}$$

Alkalien zersetzen das Amid erst beim Kochen unter Ammoniakentwickelung und Bildung von valeriansaurem Alkali. Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt oder als Dampf über glühenden Aetzkalk geleitet geht das Amid unter Verlust eines Molecüls Wasser in Valeronitril über.

Valeranilid[3]), $\left.\begin{matrix}C_4H_9CO\\ C_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}N$, wird durch Zusammenbringen von Anilin und Valeriansäureanhydrid in glänzenden rectangulären Blättern erhalten, welche sich in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether leicht lösen; sie schmelzen bei 115°, sieden über 220°. Das Valeranilid wird nur schwierig durch Aetzkali angegriffen.

Capronamid[4]), das Amid der natürlich vorkommenden Capronsäure, besitzt die Zusammensetzung:

$$C_6H_{13}ON = \left.\begin{matrix}CH_2CH_2(C(CH_3)_2H)CO\\ H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Dasselbe wird durch Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Capron-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 340. [2]) Dumas, Malaguti u. Leblanc, Compt. rend. 25, 475 u. 658. [3]) Chiozza, Ann. Chem. Pharm. 84, 109. [4]) Henry, Jahresber. d. Chem. 1869, 603.

säurechlorür in perlmutterglänzenden, nach Fettsäuren riechenden Blättchen, welche bei 255⁰ sieden, gewonnen.

Oenanthylamid[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird durch Vermischen von Oenanthylsäureanhydrid mit concentrirtem Ammoniak erhalten; es krystallisirt in perlmutterglänzenden, bei 95^0 schmelzenden Blättchen, welche sich unzersetzt destilliren lassen.

Von der Caprylsäure ist das Amid, sowie einige Derivate desselben, dargestellt worden.

Caprylamid[2]), $C_8H_{17}ON = \left.\begin{matrix}(C_7H_{15})\,CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Dasselbe entsteht durch längeres Zusammenstehen von Caprylsäureäthyläther (vom Siedepunkt 214^0) mit wässerigem Ammoniak; man erhält das Amid nach dem Verdunsten der Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich in Alkohol, und Aether leicht lösen, bei 110^0 schmelzen und über 200^0 unter Zersetzung sieden.

Oxycaprylamid[3]), $C_8H_{17}O_2N = \left.\begin{matrix}CHOH(C_6H_{13})CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht aus dem durch Vereinigung von Oenanthol, $C_6H_{13}COH$, mit wasserfreier Blausäure erhaltenen Oxycaprylsäurenitril, $CHOH(C_6H_{13})CN$, welches mit rauchender Salzsäure ($1\frac{1}{2}$ Thle. auf 1 Thl. Nitril) vorsichtig gemischt wird, wobei die Temperatur nicht über 40^0 steigen soll. Die Lösung gesteht nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, welcher gut abgesaugt und dann aus Wasser umkrystallisirt wird.

Das Oxycaprylamid bildet atlasglänzende weisse Blättchen, welche bei 150^0 schmelzen, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Dasselbe nimmt beim Erwärmen mit starker Salzsäure 1 Mol. Wasser auf; dadurch entsteht das Ammonsalz der Oxycaprylsäure, welches durch die Salzsäure sofort zerlegt wird:

$$\left.\begin{matrix}CHOH(C_6H_{13})CO\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2O + HCl = H_4NCl + \underbrace{CHOH(C_6H_{13})COOH}_{\text{Oxycaprylsäure}}$$

Amidocaprylamid[4]), die dem Oxycaprylamid entsprechende Amidoverbindung, $\left.\begin{matrix}CHNH_2(C_6H_{13})CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird analog durch vorsichtige Behandlung des salzsauren Amidocaprylnitrils mit Salzsäure erhalten; wird in die abgekühlte wässerige Lösung desselben Salzsäuregas geleitet, so scheidet sich salzsaures Amidocaprylamid krystallinisch aus, welches

[1]) Chiozza, Ann. Chem. Pharm. 91, 102. [2]) Felletár, Jahresber. d. Chem. 1868, 624. [3]) Erlenmeyer u. Sigel, Ann. Chem. Pharm. 177, 108. [4]) Erlenmeyer u. Sigel, daselbst. 126.

durch Umkrystallisiren aus Alkohol von dem gleichzeitig abgeschiedenen, leichter löslichen, salzsauren Amidocaprylnitril gereinigt wird.

Salzsaures Amidocaprylamid, $\left.\begin{matrix} CHNH_2(C_6H_{13})CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NHCl$, krystallisirt in glänzenden flachen Säulen; seine Verbindung mit Platinchlorid: $\left(\left.\begin{matrix} CHNH_2(C_6H_{13})CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NHCl\right)_2 . PtCl_4$, bildet abgestumpfte Tafeln.

Pelargonsäureamid [1]), $C_9H_{19}ON = \left.\begin{matrix} C_8H_{17}CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, aus dem Aethyläther der Pelargonsäure durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 120 bis 130° im geschlossenen Rohr erhalten, krystallisirt in dünnen Blättchen, welche sich leicht in Alkohol und heissem Wasser lösen, bei 92 bis 93° schmelzen.

Isononylamid [2]), dem Pelargonsäureamid isomer,

$$C_9H_{19}ON = \left.\begin{matrix} CHCH_3(C_6H_{13})CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

ist aus dem Nitril, $C_8H_{17}CN$, erhalten worden, welches dem secundären, aus Ricinusöl dargestellten Caprylalkohol, $CHCH_3(C_6H_{13})OH$, entspricht. Wird dies Nitril mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, so geht es unter Aufnahme eines Molecüls Wasser in Isononylamid über, welches als ein beim Erkalten erstarrendes Oel oben aufschwimmt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet das Amid seideglänzende, fett anzufühlende Krystallblätter oder Schuppen, welche in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, auch Aether leicht löslich sind, bei 80 bis 81° schmelzen und bei nicht bestimmter Temperatur unzersetzt destilliren.

Das durch Erhitzen des isononylsauren Aethyläthers mit concentrirtem wässerigem Ammoniak dargestellte Amid gleicht in seinen äusseren Eigenschaften vollständig dem aus dem Nitril erhaltenen Amid, besitzt aber nach Kullhem einen höheren Schmelzpunkt (105°).

Caprinamid [3]), $C_{10}H_{21}ON = \left.\begin{matrix} C_9H_{19}CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Behandeln des Caprinsäureäthers mit weingeistigem Ammoniak in silberglänzenden Schuppen erhalten, welche unter 100° schmelzen, in Wasser, sowie Ammoniak fast unlöslich sind, während sie von Alkohol leicht gelöst werden.

Palmitamid [4]), $\left.\begin{matrix} (C_{15}H_{31}CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Olivenöl in, bei 93,5° schmelzenden, Krystallen dargestellt.

[1]) Schalfejeff, Berl. chem. Ges. 6, 1252. [2]) Kullhem, Ann. Chem. Pharm. 173, 319 u. 176, 308. [3]) Rowney, Ann. Chem. Pharm. 79, 243. [4]) Boullay, s. Kekulé Lehrbuch 1, 605.

Von Amiden ungesättigter einbasischer Säuren ist fast keines näher untersucht: Trichlorcrotonamid[1], $\left.\begin{matrix}(C_3H_2Cl_3)CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung wässerigen Ammoniaks auf das Chlorid der Trichlorcrotonsäure erhalten, scheidet sich in silberglänzenden, bei 96° schmelzenden Schuppen aus, ist in Alkohol und Aether löslich.

Sorbinamid[2], $\left.\begin{matrix}(C_5H_7)CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, bildet weisse, leicht schmelzende, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln; es entsteht durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf das Chlorid der Sorbinsäure, C_5H_7COCl, oder durch kurzes Erhitzen des Sorbinsäure-Aethyläthers mit wässerigem Ammoniak auf 120°.

Monamide aromatischer Säuren.

Für die Bildungsweisen des hier abzuhandelnden Benzamids, sowie seiner Derivate und Homologen, gilt im Allgemeinen das in der Einleitung (S. 439) Gesagte.

Benzamid, $C_7H_7NO = \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$ (von Liebig und Wöhler[3] entdeckt).

Das Benzamid krystallisirt in farblosen klinorhombischen Tafeln, ist kaum löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser, sowie in Alkohol; beim langsamen Auskrystallisiren aus heiss gesättigten Lösungen bildet es seideglänzende Nadeln; es schmilzt bei 125°, siedet unter geringer Zersetzung (unter Bildung von Benzonitril) gegen 290°.

Zur Darstellung des Benzamids wird Benzoylchlorid (s. Lehrb. II, 153) mit trocknem Ammoniak[4] oder durch Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammon zersetzt; zur Vollendung der Reaction wird die erstarrte Masse fein zerrieben und gelinde erwärmt; aus dem mit kaltem Wasser behandelten Rückstande erhält man schliesslich durch Ausziehen mit kochendem Wasser oder heissem Alkohol Benzamid rein. — Auch aus Benzoësäureäther[5] kann durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak bei 100° (im geschlossenen Rohre) das Amid gewonnen werden. — Ferner entsteht Benzamid aus Hippursäure beim Erhitzen mit Salzsäuregas, sowie beim Kochen derselben mit Wasser und Bleisuperoxyd (vergl. Lehrb. II, 117). — Aus Benzonitril[6], C_6H_5CN,

[1]) Judson, Berl. chem. Ges. 3, 788. [2]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 110, 129. [3]) Ann. Chem. Pharm. 3, 268. [4]) Bei Anwendung wässerigen Ammoniaks wird neben Benzamid benzoësaures Ammon gebildet. [5]) Dumas, Malaguti, Leblanc, Compt. rend. 25, 734. [6]) Weddige, Journ. pr. Chem. [2], 7, 100.

wird durch Aufnahme eines Moleculs Wasser Benzamid erzeugt, wenn ersteres mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat gekocht wird.

Bei Umwandlungen des Benzamids bildet sich häufig unter Wasseraustritt Benzonitril:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = C_6H_5CN + H_2O.$$

So ist das Endproduct der Einwirkung [1]) von Fünffach-Chlorphosphor Benzonitril neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + PCl_5 = C_6H_5CN + POCl_3 + 2\,HCl.$$

Als Zwischenproduct erhält man die Verbindung, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5CCl)'' \\ H \end{matrix}\right\} N$, in Krystallen, welche leicht unter Austritt von Salzsäure in Benzonitril übergehen.

Durch Destillation von Benzamid [2]) mit Fünffach-Schwefelphosphor, P_2S_5, bildet sich wesentlich Benzonitril neben Schwefelwasserstoff und Phosphorsäureanhydrid. Letzteres, für sich mit Benzamid erhitzt, entzieht diesem Wasser und bildet Benzonitril.

Auch bei der Einwirkung [3]) von Kohlenoxychlorid, $COCl_2$, entsteht Benzonitril neben Benzoylchlorid, Chlorammonium, Kohlensäure und Dibenzoylharnstoff. Bei allen diesen Reactionen wird die Bildung eines braunen, nicht flüchtigen Körpers beobachtet; vielleicht ist derselbe das dem Kyanäthin (S. 106) entsprechende Kyaphenin, $(C_7H_5N)_3$.

Mit Salpetrigsäureäther [4]) zersetzt sich Benzamid nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + NOOC_2H_5 = N_2 + H_2O + \underbrace{C_6H_5COOC_2H_5}_{\text{Benzoësäureäther}}.$$

Durch Erhitzen des Benzamids mit Phenol bildet sich unter Austritt von Ammoniak benzoësaures Phenol, $C_6H_5COOC_6H_5$. Diese Umwandlung ist analog der, welche Benzamid beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren erleidet; durch beide wird Ammoniak abgespalten und Benzoësäure gebildet:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + H_2O = NH_3 + C_6H_5COOH.$$

Concentrirte Schwefelsäure wirkt zugleich wasserentziehend, indem Benzonitril erzeugt wird, sodann auf die gleichzeitig entstandene Benzoësäure weiter ein unter Bildung von Sulfobenzoësäure.

1) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 19. 2) Henry, Berl. chem. Ges. 2, 307. 3) Schmidt, Journ. prakt. Chem. [2] 5, 60. 4) V. Meyer u. Stüber, Berl. chem. Ges. 4, 962.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf in Aether gelöstes Benzamid wird Benzylalkohol gebildet.

Salze des Benzamids. Gleich dem Acetamid und anderen Amiden vermag das Benzamid mit Säuren oder mit Basen Salze zu bilden. Salzsaures Benzamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, aus rauchender Salzsäure krystallisirend, verliert sehr leicht Salzsäure.

Quecksilber-Benzamid, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N\right)_2 Hg$, durch Kochen der wässerigen Benzamidlösung mit Quecksilberoxyd erhalten, bildet weisse, bei 224° schmelzende Blätter. Auch Kupferoxyd und Silberoxyd werden in geringer Menge von Benzamid gelöst.

Derivate des Benzamids.

Dimethylbenzamid[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N$, entsteht neben salzsaurem Dimethylamin durch Einwirkung von Dimethylamin auf die ätherische Lösung von Benzoylchlorid; es bildet in Wasser leicht lösliche, bei 42° schmelzende, gegen 257° siedende Krystalle, wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° glatt in Benzoësäure und salzsaures Dimethylamin zerlegt.

Diäthylbenzamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\}$, in gleicher Weise mittelst Diäthylamins dargestellt, ist ein farbloses, mit Wasser nicht mischbares (!) Oel, welches bei 268 bis 270° siedet.

Methylendibenzoyldiamid[2]), $\left.\begin{matrix} (CH_2)'' \\ (C_6H_5CO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, wird durch Einwirkung von Methylal, $CH_2\left\{\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}\right.$, auf in Schwefelsäure gelöstes Benzonitril dargestellt; das mit Wasser ausgeschiedene, mit wässerigem Ammoniak gewaschene weisse Pulver krystallisirt aus Alkohol in langen bei 212° schmelzenden Nadeln.

Aethylidendibenzoyldiamid[3]), $\left.\begin{matrix} (CH_3CH)'' \\ (C_6H_5CO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Nadeln, vom Schmelzpunkt 204° (188° Nencki), es entsteht durch Auflösen von Benzamid in Aldehyd nach Zusatz von wenig Salzsäure oder durch Einwirkung von Paraldehyd auf Benzo-

[1]) Hallmann, Berl. chem. Ges. 9, 846. [2]) Hepp u. Spiess, Berl. chem. Ges. 9, 1427. [3]) Dieselben, S. 1425. Nencki, daselbst 7, 159.

nitril, welches in concentrirter Schwefelsäure gelöst ist; wird statt des Paraldehyds Chloral angewandt, so bildet sich die Verbindung:

$$\left.\begin{matrix}(CCl_3CH)''\\(C_6H_5CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Aethylendibenzoyldiamid[1], $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_6H_5CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, isomer mit der vorigen Verbindung, bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne Nadeln; es entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethylendiamin neben der salzsauren Verbindung des letzteren.

Oenanthylidendibenzoyldiamid[2], $\left.\begin{matrix}(C_7H_{14})''\\(C_6H_5CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, durch Erhitzen von Oenanthol mit Benzamid entstehend, bildet farblose bei 128° schmelzende Krystalle. — Benzylendibenzoyldiamid:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH)''\\(C_6H_5CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,$$

durch Erhitzen des Benzamids mit Benzaldehyd gewonnen, krystallisirt in seideglänzenden, bei 197° schmelzenden Nadeln; durch Erwärmen werden die ursprünglichen Verbindungen regenerirt.

Benzanilid (Phenylbenzamid), $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 161°, ist destillirbar, in Wasser unlöslich. Zu seiner Darstellung[3] lässt man Anilin auf Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid einwirken; das mit alkalischem Wasser gewaschene Product wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Benzanilid ist gegen Alkalien und Säuren sehr beständig; erst beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es zersetzt. — Fünffach-Chlorphosphor[4]) wirkt, gelinde mit Benzanilid erwärmt, im Sinne folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + PCl_5 = POCl_3 + HCl + \left.\begin{matrix}(C_6H_5CCl)''\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Die nach Entfernung des Phosphoroxychlorids bleibende Verbindung (Benzanilidylchlorid Gerhardt's) bildet, aus Benzol krystallisirt, Blätter

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 246. [2]) Medicus, Ann. Chem. Pharm. **157**, 44. [3]) Gerhardt, Compt. rend. **20**, 1038. [4]) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. **108**, 217. — Wallach u. M. Hoffmann, daselbst **184**, 79 ff.

(Schmelzpunkt 40°, Siedepunkt 310°); durch Wasser und Alkohol wird Benzanilid regenerirt; durch Einwirkung von Anilin entsteht eine Base, das Benzenyldiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5C)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\} N_2$, gebildet, welche in kleinen, bei 144° schmelzenden Nadeln krystallisirt (vergl. S. 300).

Durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure [1]) auf Benzanilid entsteht Benzoylsulfanilsäure, welche mit dem durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Sulfanilsäure erhaltenen Product identisch ist,

$$C_6H_4NHC_6H_5COSO_2OH.$$

Durch Substitution von Wasserstoffatomen des Radicals Phenyl im Benzanilid können zahlreiche Derivate desselben dargestellt werden:

Benzochloranilid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right\} N$, durch Einwirkung von Monochloranilin auf Benzoylchlorid dargestellt, bildet glänzende Nadeln.

Benzobromanilid [2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right\} N$, durch Zusatz von Brom in berechneter Menge zu dem in Eisessig gelösten Benzanilid erhalten, krystallisirt in dünnen bei 202° schmelzenden Tafeln.

Benzonitranilid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_4NO_2\\H\end{matrix}\right\} N$. Von dieser Verbindung sind drei Isomere dargestellt, welche gleichzeitig bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Benzanilid [3]) entstehen. Das mit Wasser gewaschene Product wird aus Alkohol umkrystallisirt; zuerst scheidet sich die Paraverbindung aus, dann die Meta-, endlich die Orthoverbindung.

Orthobenzonitranilid krystallisirt in hellgelben, bei 95° schmelzenden Nadeln, liefert mit Kalihydrat Orthonitranilin (S. 152), durch Reduction mit Zinn und Salzsäure die Base Benzenylphenylendiamin (S. 252). Parabenzonitranilid bildet farblose, bei 199° schmelzende Prismen, wird durch Kali unter Bildung von Paranitranilin (S. 153) zersetzt, durch Zinn und Salzsäure zu Benzophenylendiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)\\(C_6H_4)''\\H_3\end{matrix}\right\} N_2$, reducirt.

Metabenzonitranilid bildet breite, bei 144° (152° Ch. Bell [4])

[1]) Engelhardt u. Latschinoff, Zeitschr. Chem. 1868, 266. [2]) Meinecke, Berl. chem. Ges. 8, 564. [3]) Stöver, Berl. chem. Ges. 7, 463, 1314; Mears, das. 9, 774. [4]) Berl. chem. Ges. 7, 497.

schmelzende Nadeln; es ist auch durch Einwirkung von Metanitranilin (S. 154) auf Benzoylchlorid darzustellen.

Phenolbenzamid[1], Benzoylamidophenol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_4OH\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Erhitzen von salzsaurem Orthoamidophenol (S. 167), mit Benzoylchlorid auf 150⁰ dargestellt, krystallisirt in röthlichen, bei 103⁰ schmelzenden Tafeln.

Parabenzotoluidid[2], Paratolylbenzamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_4CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Einwirkung von Paratoluidin auf Benzoylchlorid; es bildet farblose, bei 155⁰ schmelzende Nadeln. Durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure werden ein Mono- und ein Dinitroderivat erzeugt. Das erstere, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_3NO_2CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus alkoholischer und alkalischer Lösung in gelben, bei 143⁰ schmelzenden Nadeln; durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200⁰ wird dasselbe in Benzoësäure und α-Nitrotoluidin gespalten (S. 222; vergl. auch S. 261). Ein isomeres Benzonitrotoluidid[3] ist durch Einwirkung von β-Nitroparatoluidin (S. 222) auf Benzoylchlorid in Prismen, welche bei 172⁰ schmelzen, erhalten worden.

Parabenzoylamidodiphenyl[4], $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\(C_{12}H_9)\\H\end{matrix}\right\}N$, ein Benzamid, in welchem ein Amidwasserstoff durch das Radical des Diphenyls ersetzt ist, entsteht durch Erhitzen von Paramidodiphenyl (S. 304) mit Benzoylchlorid; es bildet bei 226⁰ schmelzende Krystalle.

Benzonaphtalid[5], $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 156⁰ schmelzenden Nadeln; es ist in Wasser fast unlöslich. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure werden zwei isomere Mononitroderivate, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_{10}H_6NO_2\\H\end{matrix}\right\}N$, erhalten. Das eine ist in kaltem Alkohol löslich, krystallisirt in gelblichen, bei 224⁰ schmelzenden Prismen, das andere in gelben Säulen vom Schmelzpunkt 176⁰. Durch längeres

[1]) Morse, Berl. chem. Ges. 7, 1319. [2]) Kelbe, Berl. chem. Ges. 8, 875. [3]) C. Bell, das. 7, 1504. [4]) Lüddens, Berl. chem. Ges. 8, 872. [5]) Ebell, Berl. chem. Ges. 7, 1318.

Kochen mit Kalihydrat wird das erstere unter Bildung von Nitronaphtol (Schmelzpunkt 164⁰) zersetzt. Benzodinitronaphtalid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_{10}H_5(NO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch längere Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf Benzonaphtalid entstehend, krystallisirt in kleinen, bei 252⁰ schmelzenden Nadeln.

Derivate des Benzamids, welche durch Substitution des Wasserstoffs im Säureradical entstanden sind.

Metabrombenzamid[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4BrCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, Amid der Metabrombenzoësäure, dargestellt durch Erhitzen von Metabrombenzoësäureäther mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak bei 140⁰, bildet perlmutterglänzende, bei 150⁰ schmelzende Krystalle, welche schon durch Kochen mit Wasser partiell in Ammoniak und Brombenzoësäure zerlegt werden. — Metachlorbenzamid[2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4ClCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, durch Einwirkung starken wässerigen Ammoniaks auf Metachlorbenzoylchlorid erhalten, krystallisirt in gelben, bei 122⁰ schmelzenden, leicht sublimirenden Blättern. Orthochlorbenzamid, in analoger Weise aus Chlorsalylchlorid dargestellt, bildet Nadeln, welche bei 139⁰ schmelzen und unverändert sublimiren.

Paranitrobenzamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, durch Einwirkung von Ammoniak auf Paranitrobenzoësäureäther gewonnen, bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 198⁰. — Metanitrobenzamid, isomer der vorigen Verbindung, kann durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrobenzoylchlorid[3]) oder Nitrobenzoësäureäther erhalten werden und entsteht auch durch Schmelzen des nitrobenzoësauren Ammons. Das Metanitrobenzamid krystallisirt in gelben monoklinen Nadeln, welche bei 140⁰ schmelzen. Durch Reduction mit Schwefelammonium entstehen aus beiden isomeren Nitrobenzamiden die entsprechenden Amidobenzamide, $\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Die Paraverbindung bildet hellgelbe, bei 179⁰ schmelzende Krystalle; sie enthält unter 170⁰ $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. — Metamidobenzamid, in gelblichen wasserhaltigen Krystallen erhalten, ist eine einsäurige Base, welche gut krystallisirende Salze bildet, auch sich mit Salzen zu Doppelverbindungen vereinigt.

[1]) Engler, Berl. chem. Ges. **4**, 707. [2]) Limpricht u. v. Uslar, Ann. Chem. Pharm. **102**, 263 u. **106**, 32. [3]) Field, Ann. Chem. Pharm. **65**, 54. Beilstein u. Reichenbach, Ann. Chem. Pharm. **132**, 14.

Metanitrobenzanilid[1]), $\left.\begin{array}{r}C_6H_4NO_2CO\\ C_6H_5\\ H\end{array}\right\}N$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzoylchlorid oder durch Erhitzen gleicher Molecüle Nitrobenzoësäure und Anilin auf 120⁰; aus siedendem Wasser krystallisirt es in glänzenden, bei 144⁰ schmelzenden Nadeln; es ist sublimirbar. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird salzsaures Metamidobenzanilid gebildet, aus welchem durch Zersetzung mit kohlensaurem Natron und Ausschütteln mit Aether die freie Base, $\left.\begin{array}{r}C_6H_4NH_2CO\\ C_6H_5\\ H\end{array}\right\}N$, in Nadeln vom Schmelzpunkt 114⁰ gewonnen wird. —

Metanitrobenzonitranilid[2]) (Dinitrobenzanilid), $\left.\begin{array}{r}(C_6H_4NO_2CO)\\ C_6H_4NO_2\\ H\end{array}\right\}N$, durch Einwirkung von Metanitranilin auf Nitrobenzoylchlorid dargestellt, bildet Nadeln, welche bei 187⁰ schmelzen; es ist in Wasser kaum löslich. Durch Behandeln mit Schwefelammonium werden beide Nitroradicale reducirt; man erhält eine bei 129⁰ schmelzende Base, $\left.\begin{array}{r}C_6H_4NH_2CO\\ C_6H_4NH_2\\ H\end{array}\right\}N$.

Dinitrobenzamid[3]), $\left.\begin{array}{r}C_6H_3(NO_2)_2CO\\ H_2\end{array}\right\}N$, krystallisirt aus heissem Wasser in blassgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 177⁰; es wird durch Behandeln des Dinitrobenzoylchlorids mit wässerigem Ammoniak gewonnen. — Diamidobenzamid, $\left.\begin{array}{r}C_6H_3(NH_2)_2CO\\ H_2\end{array}\right\}N$, entsteht durch Reduction der obigen Verbindung mittelst Schwefelammoniums, krystallisirt schwierig in bräunlich gelben vierseitigen Nadeln; dasselbe bildet als zweisäurige Base gut krystallisirende Salze.

Dibenzamid[4]), $\left.\begin{array}{r}C_6H_5CO\\ C_6H_5CO\\ H\end{array}\right\}N$.

Dasselbe bildet farblose, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 144⁰ (nach Landolt und Baumert 138⁰), ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Benzol. Das Dibenzamid entsteht durch Einwirkung von Kaliumamid auf in Aether

1) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. 79, 259; Engler u. Volkhausen, Berl. chem Ges. 8, 35. 2) Mac Hugh, Berl. chem. Ges. 7, 1266. 3) Muretow, Zeitschr. Chem. 1870, 641. 4) Landolt u. Baumert, Ann. Chem. Pharm. 111, 6. — Schäfer, daselbst 169, 111. — Barth u. Senhofer, Berl. chem. Ges. 9, 975.

gelöstes Benzoylchlorid neben Benzamid, welches in heissem Wasser leichter, als jenes, löslich ist, daher ohne Schwierigkeit von demselben getrennt wird. Ferner bildet sich Dibenzamid durch Zusatz von Wasser zu einem Gemisch von Benzonitril (7 Thle), Schwefelsäure (7 Thle.) und Phosphorsäureanhydrid (4 Thle) nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5CN + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\ H\end{matrix}\right\} N + H_3N.$$

Das Dibenzamid besitzt deutlich saure Eigenschaften; das eine Wasserstoffatom ist durch Metalle vertretbar. Die Natriumverbindung, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\ Na\end{matrix}\right\} N$, durch Auflösen des Dibenzamids in Natronlauge zu gewinnen, bildet flimmernde, in Aether lösliche Nadeln.

Als wasserhaltiges Dibenzamid [1]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\ H\end{matrix}\right\} N + 2\,H_2O$, ist die Verbindung beschrieben, welche durch Erhitzen von Benzamid in Salzsäuregas bei 130⁰ entsteht. Dieselbe krystallisirt in Blättchen, welche in Wasser mit saurer Reaction löslich sind; durch Erhitzen über 100⁰ wird sie in Benzoësäure und Benzamid zersetzt. Dies Verhalten spricht nicht für die angenommene Formel, da das Dibenzamid selbst viel beständiger ist.

Dibenzanilid [2]) (Phenyldibenzoylamid), $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 137⁰ schmelzenden sublimirbaren Nadeln, ist in Wasser fast unlöslich; es wird dargestellt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzanilid:

$$C_6H_5COCl + \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\ C_6H_5\\ H\end{matrix}\right\} N = HCl + \left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N.$$

Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften, entsteht durch Erhitzen [3]) von Benzoësäure (2 Mol.) mit Phenylsenföl (1 Mol.) im geschlossenen Rohr auf 130 bis 150⁰ nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5COOH + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CS\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N + CO_2 + H_2S.$$

Die Verbindung bildet weisse, bei 155⁰ schmelzende, Blätter.

Salicylamid [4]), das Amid der Salicylsäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_4OHCO\\ H_2\end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in glänzenden, gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 142⁰; es

[1]) Schäfer, Ann. Chem. Pharm. 169, 111. [2]) Gerhardt u. Chiozza, Ann. chim. phys. [3], 46, 137. [3]) Losanitsch, Berl. chem. Ges. 6, 176. [4]) Procter, Ann. Chem. Pharm 48, 69. Cahours, Ann. chim. phys. [3] 10, 350.

ist bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol, Aether leicht löslich. Das Salicylamid wird durch längeres Stehenlassen von Salicylsäure-Methyl (oder Aethyl) mit dem fünffachen Volumen gesättigten wässrigen Ammoniaks und durch nachheriges vorsichtiges Verdunsten dargestellt; zur Reinigung wird das rohe Amid aus Aether umkrystallisirt. Das Salicylamid entsteht auch durch Erhitzen des salicylsauren Ammons.

Benzoylsalicylamid [1], $\left.\begin{array}{r} C_6H_4OHCO \\ C_6H_5CO \\ H \end{array}\right\} N$, entsteht unter Bildung von Salzsäure durch Erhitzen gleicher Molecüle Benzoylchlorid und Salicylamid auf 140°; der mit Aether gewaschene Rückstand wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Benzoylsalicylamid bildet sehr feine Nadeln, löst sich leicht in wässerigem Ammoniak; das eine Wasserstoffatom ist durch Metalle, z. B. Kupfer, Blei, Silber, ersetzbar.

Salicylanilid [2], Phenylsalicylamid, $\left.\begin{array}{r} C_6H_4OHCO \\ C_6H_5 \\ H \end{array}\right\} N$, krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 135°, ist in Wasser fast gar nicht, in Alkohol ziemlich löslich; es wird dargestellt durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf ein Gemisch von Salicylsäure und Anilin; durch Austritt eines Molecüls Wasser aus dem zuerst gebildeten salicylsauren Anilin entsteht das Salicylanilid, welches wohl zu unterscheiden ist von der S. 298 beschriebenen und fälschlich Salicylanilid genannten Verbindung.

In entsprechender Weise ist aus Paranitranilin und Salicylsäure das Salicylnitranilid, $\left.\begin{array}{r} C_6H_4OHCO \\ C_6H_4NO_2 \\ H \end{array}\right\} N$, in bei 218° schmelzenden Nadeln gewonnen worden.

Nitrosalicylamid [3], $\left.\begin{array}{r} C_6H_3NO_2(OH)CO \\ H_2 \end{array}\right\} N$, wird durch Stehenlassen von Nitrosalicylsäuremethyläther mit concentrirtem Ammoniak, wie das Salicylamid, dargestellt; es bildet gelbe, glänzende Krystalle, ist in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich; es besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure.

Paraoxybenzamid [4], dem Salicylamid isomer, $\left.\begin{array}{r} C_6H_4OHCO \\ H_2 \end{array}\right\} N$, krystallisirt aus Wasser mit einem Molecül Krystallwasser in feinen Nadeln mit rhombischem Querschnitt, ist in Alkohol und in heissem Wasser leicht, in Aether schwer, in Chloroform und Benzol gar nicht löslich;

[1] Gerhardt u. Chiozza, Compt. rend. 37, 86. [2] Wanstrat, Berl. chem. Ges. 6, 336. [3] Cahours, Ann. chim. phys. [3] 10, 352. [4] O. Hartmann, Journ. pr. Ch. [2] 16, 48.

das wasserfreie Product schmilzt bei 162°. Das Paraoxybenzamid wird am zweckmässigsten dargestellt durch zehnstündiges Erhitzen von 1 Thl. Paraoxybenzoësäure-Aethyläther mit 3 bis 4 Thln. concentrirten wässerigen Ammoniaks bei 130°. Das Amid wird von dem kaum löslichen, unzersetzten Aether leicht getrennt und durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Das Paraoxybenzamid zeigt sowohl basische, wie saure Eigenschaften. Das Natronsalz, $\left.\begin{matrix} C_6H_4ONaCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, fällt als weisser Niederschlag bei Zusatz von Natronlauge zu einer alkoholischen Lösung des Amids aus. Trockne Salzsäure wird von dem Amid in dem Maasse absorbirt, dass sich die Verbindung, $\left.\begin{matrix} C_6H_4OHCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N . 2\,HCl$, bildet, welche mit Wasser unter Rückbildung des Amids leicht zerfällt.

Durch Erhitzen des Amids für sich oder besser mit Phosphorsäure-Anhydrid wird unter Austritt von Wasser das Nitril der Paraoxybenzoësäure (Paracyanphenol), C_6H_4OHCN, gebildet.

Paraoxybenzanilid[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4OHCO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, in gelblichen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 196 bis 197°; es löst sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Seine Darstellung ist der des Salicylanilids analog. Im chemischen Verhalten sind diese beiden Anilide ausserordentlich ähnlich; sie sind gegen concentrirte Säuren und Alkalien höchst beständig. In letzteren lösen sie sich leicht unter Bildung von Salzen.

Das Amid der Oxybenzoësäure, dessen Gewinnung aus ihren Aethern mittelst Ammoniaks ohne Schwierigkeit gelingen wird, ist noch nicht beschrieben worden.

Dagegen ist das Oxybenzanilid[2]), welches mit dem Salicyl- und Paraoxybenz-Anilid isomer ist, bekannt; es bildet weisse, seideglänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 154 bis 155°, ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. In seinem Verhalten ist es seinen Isomeren sehr ähnlich.

Anisamid[3]), Methylparaoxybenzamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4OCH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Anisylchlorid, oder durch Digeriren von einem Aether der Anissäure mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in Prismen.

[1]) Privatmittheilung von Kupferberg. [2]) Privatmittheilung von demselben. [3]) Cahours, Journ. pr. Ch. 45, 149.

Anisanilid [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4OCH_3CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N$, durch Behandeln von Anisylchlorid mit Anilin und Umkrystallisiren der Masse mit Alkohol dargestellt, bildet feine, sublimirbare Nadeln. (Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise des Anisanilids aus Benzanishydroxamsäure s. weiter unten S. 496.)

Amide der mit Benzoësäure homologen Säuren.

Die Amide der Ortho- und Para-toluylsäure, $C_6H_4CH_3COOH$, sind dargestellt. Orthotoluylamid [2]), $C_8H_9ON = \left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\}N$, bildet atlasglänzende, bei 138⁰ schmelzende Nadeln; es wird aus dem Nitril der Orthotoluylsäure durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 130⁰ gewonnen.

Paratoluylamid [3]), der vorigen Verbindung isomer, krystallisirt in feinen bei 136⁰ schmelzenden Nadeln, ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; es wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Paratoluylsäurenitrils durch Einwirkung von Rhodankalium auf Paratoluylsäure gewonnen.

Ein Oxytoluylamid, Kresotinamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_3OH(CH_3)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\}N$, ist nicht näher beschrieben, nur erwähnt (Biedermann, Berl. chem. Ges. 6, 325.)

Das mit den Toluylamiden isomere Phenylacetamid,

$$C_8H_9ON = \left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\}N,$$

krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden, bei 156⁰ schmelzenden Blättern, ist in Wasser, auch in Aether wenig löslich. Dasselbe wird dargestellt durch Erhitzen von Benzylcyanid, $CH_2C_6H_5CN$, mit alkoholischem Schwefelkalium [4]), oder mit Wasser [5]) (zu gleichen Molecülen) auf 250⁰. Das Amid entsteht durch Addition der Elemente von Wasser:

$$CH_2C_6H_5CN + H_2O = \left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\}N.$$

Das Phenylacetamid entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid [6]) der Phenylessigsäure, $CH_2C_6H_5COCl$, sowie durch Erhitzen von Phenylessigsäureäthyläther mit weingeistigem Ammoniak auf 140⁰.

[1]) Cahours, Journ. pr. Ch. 45, 149. [2]) Weith, Jahresber. d. Chem. 1873, 616. [3]) Spica, Berl. chem. Ges. 9, 82. [4]) Weddige, Journ. pr. Ch. [2], 7, 99. [5]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 318. [6]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. 113, 56.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor [1]) auf das Phenylacetamid entsteht wesentlich Benzylcyanid neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + PCl_5 = CH_2C_6H_5CN + 2HCl + POCl_3.$$

Mit Aldehyd treten nach Zusatz von wenig Salzsäure 2 Mol. Amid unter Ausscheidung von Wasser zu der Verbindung

$$(CH_3CH)'' \left(\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N\right)_2$$

zusammen, welche in weissen, bei 228° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Mandelsäureamid [2]), Phenylglycolamid,

$$C_8H_9O_2N = \left.\begin{matrix} CHC_6H_5(OH)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 131°, welche in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum löslich sind; es wird erhalten aus dem durch Einwirkung von Salzsäure auf blausäurehaltiges Bittermandelöl entstehenden Körper, $C_{15}H_{13}NO_2$, und zwar durch Erhitzen desselben mit Wasser auf 180°; neben dem Amid bildet sich Benzaldehyd nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{13}NO_2 + H_2O = \left.\begin{matrix} CHC_6H_5(OH)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + C_6H_5COH.$$

Cinnamid [3]), das Amid der Zimmtsäure,

$$C_9H_9ON = \left.\begin{matrix} C_2H_2C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

krystallisirt in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 141·5°; es entsteht durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Zimmtsäurechlorid (s. d. Lehrb. II, 103) neben Chlorammonium.

Cinnanilid [4]), Phenylcinnamid, $\left.\begin{matrix} C_2H_2C_6H_5CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in feinen sublimirbaren Nadeln; es wird durch Behandeln von Zimmtsäurechlorid mit Anilin dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Cuminamid [5]), $C_{10}H_{13}ON = \left.\begin{matrix} C_6H_4C_3H_7CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in Tafeln oder Nadeln; es ist in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich, wird von starken Säuren, wie von Alkalien nur sehr langsam angegriffen. Zur Darstellung wird

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 32. [2]) Zinin, Jahresber. d. Chem. 1868, 624. [3]) v. Rossum, Jahresber. d. Chem. 1866, 364. [4]) Cahours, Journ. pr. Chem. 45, 142. [5]) Field, Ann. Chem. Pharm. 65, 45. Gerhardt, das. 87, 79 u. 299.

Cuminsäurechlorid (s. d. Lehrb. II, 234) mit kohlensaurem Ammon gelinde erwärmt oder mit trocknem Ammoniak in der Kälte behandelt, und das Product durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt. Das Cuminamid bildet sich auch durch starkes Erhitzen des cuminsauren Ammons, sowie durch Behandeln des Cumonitrils, $C_6H_4C_3H_7CN$, mit alkoholischer Kalilauge.

Cuminanilid[1]), Phenylcuminamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4C_3H_7CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln; es wird durch Einwirkung von Anilin auf Cuminsäurechlorid dargestellt.

Naphtoylamid, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Den beiden bekannten Naphtoësäuren (α und β), $C_{10}H_7COOH$, entsprechen zwei isomere Amide. α-Naphtoylamid[2]) (Amid der Menaphtoxylsäure), krystallisirt in weissen, sublimirbaren, bei 204° schmelzenden Nadeln; es ist in Wasser unlöslich. Dasselbe wird durch Lösen des α-Naphtylcyanürs in alkoholischer Natronlauge (neben geringen Mengen Naphtoësäure) erhalten nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7CN + H_2O = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

α-Naphtoylanilid, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, bildet seideglänzende, bei 160° schmelzende Krystalle; es entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Naphtoylchlorid.

β-Naphtoylamid[3]), $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in kleinen, bei 192° schmelzenden Tafeln, ist unzersetzt destillirbar; es entsteht durch gelindes Erwärmen von gleichen Gewichtstheilen β-Naphtoylchlorid und kohlensaurem Ammon; aus der trocknen Masse wird das Amid durch kochenden Alkohol extrahirt.

β-Naphtoylanilid, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid (in Benzollösung) dargestellt, krystallisirt in sublimirbaren, bei 170° schmelzenden Blättchen, das β-Naphtoylparatoluidid, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7CO \\ C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$, in seideglänzenden, bei 191° schmelzenden Nadeln.

[1]) Cahours, Journ. pr. Chem. 45, 129. [2]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 1, 39. [3]) Vieth, Ann. Chem. Pharm. 180, 320. Ueber Darstellung der β-Naphtoësäure s. Merz u. Mühlhäuser, Zeitschr. Chem. 6, 396.

Amidartige Derivate des Hydroxylamins.

Von den Derivaten des Hydroxylamins, $\left.\begin{matrix} H_2 \\ OH \end{matrix}\right\} N$, sind diejenigen, welche durch Eintritt des Radicals Benzoyl an Stelle von Wasserstoff entstehen, am besten erforscht, und sollen hier im Anschluss an Benzamid und dessen Homologen zugleich mit einigen anderen Abkömmlingen abgehandelt werden. Die Untersuchungen über die hierher gehörigen Körper beanspruchen ein besonderes Interesse, weil sich mit Sicherheit ergeben hat, dass — entgegen den heutigen Anschauungen — alle drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins verschiedene Funktionen ausüben.

Benzoylhydroxylamin[1]), Benzhydroxamsäure, $(C_6H_5CO)H_2ON$, vielleicht $\left.\begin{matrix} H_2 \\ (C_6H_5CO)O \end{matrix}\right\} N$.

Das Benzoylhydroxylamin krystallisirt aus Wasser in rhombischen Blättchen oder Tafeln, ist in Wasser ziemlich löslich (mit saurer Reaction), löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether; es schmilzt bei 124 bis 125°. Dasselbe entsteht neben geringen Mengen Dibenzoylhydroxylamin durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine wässerige Lösung von Hydroxylamin, welche durch Zersetzung einer Lösung von 1 Thl. salzsauren Hydroxylamins in 8 Thln. Wasser mit überschüssiger Soda gewonnen wird. Das Benzoylchlorid, welches nach und nach unter Abkühlen einzutragen ist, wird zuerst fast ausschliesslich vom Hydroxylamin, nicht von dem Wasser, zersetzt. Nach beendigter Reaction wird das Benzoylhydroxylamin durch Barythydrat als schwerlösliches Barytsalz gefällt; aus diesem kann durch Schwefelsäure die Benzhydroxamsäure erhalten werden. Das gleichzeitig entstandene Dibenzoylhydroxylamin wird wegen seiner Schwerlöslichkeit ausgeschieden und kann durch Alkohol von beigemengter Benzhydroxamsäure befreit werden. Diese letztere ist eine einbasische Säure, welche jedoch vorzugsweise saure Salze bildet; das saure Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in rhombischen Blättchen, das Natriumsalz hält 3 Mol. Krystallwasser. Die dargestellten Zink-, Calcium- und Bariumsalze sind neutral; jedoch ist auch ein saures Bariumsalz bekannt. Mit Eisenchlorid entsteht in der wässrigen Lösung eines Salzes oder der Säure ein dunkelrother Niederschlag, welcher sich mit kirschrother Farbe im Ueberschuss des Fällungsmittels löst.

Das Benzoylhydroxylamin zerfällt durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Benzoësäure und ein Hydroxylaminsalz, z. B.:

$$(C_6H_5CO)H_2ON + HCl + H_2O = C_6H_5COOH + \left.\begin{matrix} H_3 \\ OH \end{matrix}\right\} NCl.$$

[1]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. 161, 347.

Bei der Destillation zerfällt die Benzhydroxamsäure partiell in Kohlensäure und Anilin nach der Gleichung:

$$(C_6H_5CO)H_2ON = CO_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Benzhydroxamsäure-Aethyl[1], $(C_6H_5CO)OC_2H_5HN$ (isomer mit der weiter unten beschriebenen Aethylbenzhydroxamsäure), wird erhalten durch Stehenlassen von Jodäthyl mit einer alkoholischen Lösung von Benzhydroxamsäure (1 Mol.) und Kalihydrat (2 Mol.). Die entstandene Kaliumverbindung wird sodann durch Kohlensäure zersetzt. Der Aethyläther bildet rhombische, bei 64° schmelzende Tafeln, welche leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich sind; er ist eine sehr schwache Säure. Durch Erhitzen mit Salzsäure zerfällt der Aether in Benzoësäure und Aethoxylamin:

$$(C_6H_5CO)OC_2H_5HN + H_2O = C_6H_5COOH + \left.\begin{matrix}C_2H_5O\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Dibenzoylhydroxylamin[2], Dibenzhydroxamsäure, $(C_6H_5CO)_2HON$, wohl $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)\\(C_6H_5CO)O\\H\end{matrix}\right\} N$.

Dasselbe bildet, aus Alkohol krystallisirt, Prismen, ist in Wasser kaum, in kaltem Alkohol und Aether sehr schwer löslich und schmilzt bei 145 bis 146°. Die Bildung desselben aus Hydroxylamin ist oben erwähnt. Zur Darstellung kann man unreines salzsaures Hydroxylamin anwenden, indem man ein durch Zinn reducirtes Gemisch von Salpeter- und Salzsäure mit kohlensaurem Natron ausfällt, und das Filtrat mit Benzoylchlorid behandelt; man erhält bis zu 50 Proc. der berechneten Ausbeute. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit ist die Substanz leicht zu reinigen.

Das Dibenzoylhydroxylamin bildet als einbasische Säure neutrale Salze; das Kalium-, sowie Natrium-Salz krystallisiren; die Blei- und Silberverbindungen sind unlöslich. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung.

Mit verdünnten Säuren erhitzt, zerfällt Dibenzhydroxamsäure in Benzoësäure und ein Hydroxylaminsalz; durch Erwärmen alkalischer Lösungen bildet sich Benzoylhydroxylamin und Benzoësäure. Das eine Radical Benzoyl ist demnach fester gebunden, als das zweite. In wässeriger Lösung wird das dibenzhydroxamsaure Kali beim Erhitzen vollständig in Kohlensäure, Diphenylharnstoff (s. diesen) und benzoësaures Kali zersetzt[3] nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)O\\(C_6H_5CO)\\K\end{matrix}\right\} N + H_2O = CO_2 + CO(NHC_6H_5)_2 + 2\,C_6H_5COOK.$$

[1] Waldstein, Ann. Chem. Pharm. **181**, 384. [2] Lossen, Ann. Chem. Pharm. **161**, 357. [3] Rotermund, Ann. Chem. Pharm. **175**, 257.

Bei der trocknen Destillation [1]) der Dibenzhydroxamsäure bilden sich ausser Kohlensäure Benzanilid, Benzoësäure und cyansaures Phenyl; letztere beiden Producte entstehen nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)O\\ C_6H_5CO\\ H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}CO\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N + C_6H_5COOH.$$

Dibenzhydroxamsäure-Aethyläther [2]), $(C_6H_5CO)_2OC_2H_5N$ $= \left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)O\\ C_6H_5CO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} N$ (?), krystallisirt in schönen, bei 58^0 schmelzenden Prismen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind; er wird durch Einwirkung von mit Aether verdünntem Jodäthyl auf dibenzhydroxamsaures Silber erhalten. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zerfällt der Aether in Benzoësäure, salzsaures Hydroxylamin und Benzoësäure-Aethyläther:

$$(C_6H_5CO)_2OC_2H_5N + HCl + 2H_2O = C_6H_5COOH + \left.\begin{matrix}H_3\\ OH\end{matrix}\right\} NCl$$
$$+ C_6H_5COOC_2H_5.$$

Durch starke Kalilauge bildet sich neben benzoësaurem Kali äthylbenzhydroxamsaures Kali:

$$(C_6H_5CO)_2OC_2H_5N + 2KOH = (C_6H_5CO)C_2H_5OKN$$
$$+ C_6H_5COOK + H_2O.$$

Auch bei dieser Reaction zeigt sich, dass das eine Benzoylradical fester gebunden ist, als das andere, welches als Benzoësäure leicht eliminirt wird.

Die Aethylbenzhydroxamsäure [3]), eine schwache Säure, krystallisirt in glänzenden, bei 54^0 schmelzenden Tafeln; sie ist isomer mit dem oben beschriebenen benzhydroxamsauren Aethyl; während dieses mit Salzsäure in Benzoësäure und Aethoxylamin zerfällt (s. S. 492), wird die Aethylbenzhydroxamsäure in Benzoësäureäther und Hydroxylamin zerlegt nach der Gleichung:

$$(C_6H_5CO)C_2H_5HON + H_2O = C_6H_5COOC_2H_5 + \left.\begin{matrix}H_2\\ OH\end{matrix}\right\} N.$$

Diese Reactionen gestatten noch keinen sichern Einblick in die wahre Constitution der beiden isomeren Verbindungen.

Der Methyläther der Dibenzhydroxamsäure,

$$(C_6H_5CO)_2OCH_3N,$$

wird, wie die Aethylverbindung, aus dibenzhydroxamsaurem Silber und Jodmethyl als ölige Flüssigkeit erhalten. Durch Kalilauge entsteht das

[1]) Pieschel, Ann. Chem. Pharm. **175**, 305. [2]) Eiseler, daselbst **175**, 326. [3]) Lossen u. Zanni, Ann. Chem. Pharm. **182**, 220.

Kaliumsalz der Methylbenzhydroxamsäure, $(C_6H_5CO)CH_3OKN$, neben benzoësaurem Kali; die freie Säure bildet rectanguläre, bei 64⁰ schmelzende Tafeln. Die Aethyl- resp. Methyläther der Methyl- sowie Aethylbenzhydroxamsäure (durch Einwirkung von Jodäthyl oder Jodmethyl auf die Kaliumsalze darzustellen) sind einander sehr ähnliche ölige Flüssigkeiten, welche durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure unter Aufnahme der Elemente eines Molecüls Wasser in Benzoësäure-Aether und Aethyl- resp. Methylhydroxylamin zerfallen im Sinne folgender Gleichungen:

$$\underbrace{(C_6H_5CO)C_2H_5OCH_3N}_{\text{äthylbenzhydroxams. Methyl}} + H_2O = C_6H_5COOC_2H_5 + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Methoxylamin}}$$

$$\underbrace{(C_6H_5CO)CH_3OC_2H_5N}_{\text{methylbenzhydroxams. Aethyl}} + H_2O = C_6H_5COOCH_3 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5O\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethoxylamin.}}$$

Ob sich aus diesen Reactionen für die Aethylbenzhydroxamsäure die rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_2H_5O\\H\end{matrix}\right\}N$, für die Methylbenzhydroxamsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\CH_3O\\H\end{matrix}\right\}N$$

ergiebt, muss noch unentschieden bleiben.

Tribenzoylhydroxylamin[1]), $(C_6H_5CO)_3ON$.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Silbersalz der Dibenzhydroxamsäure entstehen zwei Körper von der gleichen Zusammensetzung[2]) nach der Gleichung:

$$(C_6H_5CO)_2OAgN + C_6H_5COCl = (C_6H_5CO)_3ON + AgCl.$$

Beide isomere Verbindungen, deren Existenz nach heutigen Anschauungen nicht vorauszusehen war, sollen als α- und β-Tribenzoylhydroxylamin unterschieden werden. Zur Darstellung lässt man das Silbersalz (10 Thle.) mit dem dreifachen Volumen Benzol gemischt nach Zusatz von Chlorbenzoyl (4 Thle.) einige Zeit stehen. Aus dem Rückstande wird durch Aether wesentlich die β-Verbindung gelöst; der Rest giebt an heissen Alkohol α-Tribenzoylhydroxylamin ab; die beigemengte Dibenzhydroxamsäure kann durch Waschen mit Sodalösung beseitigt werden.

α-Tribenzoylhydroxylamin, $(C_6H_5CO)_3ON$, krystallisirt in glänzenden Prismen, welche bei 142⁰ schmelzen, bei 190⁰ sich zersetzen; es ist in Wasser, sowie in Aether unlöslich.

1) Lossen, Ann. Chem. Pharm. **161**, 360; **175**, 299. Steiner, das. **178**, 225.
2) Nach der neuesten Untersuchung Lossen's (Ann. Chem. Pharm. **186**, 3. Anm.) sogar drei.

β-Tribenzoylhydroxylamin bildet grosse Prismen, welche bei 100⁰ schmelzen und in heissem Alkohol, sowie in Aether löslich sind. Während die beiden Verbindungen nach ihren physikalischen Eigenschaften total verschieden sind, zeigt ihr chemisches Verhalten eine auffällige Uebereinstimmung: Durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge entstehen aus beiden Verbindungen benzoësaures und dibenzhydroxamsaures Kali; durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150⁰ werden beide in Benzoësäure und Hydroxylamin zerlegt. Auch die Producte der trocknen Destillation beider Isomeren sind die gleichen: cyansaures Phenyl, Benzoësäureanhydrid, Kohlensäure und Dibenzanilid (S. 485); erstere entstehen nach der Gleichung:

$$(C_6H_5CO)_3ON = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CO\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O.$$

Die letzteren bilden sich wahrscheinlich durch secundäre Einwirkung der ersteren auf einander nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CO\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O = CO_2 + \left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Das vollständig gleiche Verhalten beider Tribenzoylhydroxylamine beim Erhitzen, gegen Kalilauge und Salzsäure, lässt die Annahme zu, dass das eine mit dem andern polymer sei. Nach der einfachen Constitution des Hydroxylamins, $\left.\begin{matrix}H_2\\OH\end{matrix}\right\}N$, war nur ein Tribenzoylhydroxylamin zu erwarten.

Derivate des Hydroxylamins mit dem Radical der Anissäure.

Anisylhydroxylamin, Anishydroxamsäure [1]), $(C_6H_4OCH_3CO)H_2ON$.

Diese Verbindung wird ganz analog dem Benzoylhydroxylamin (S. 491) durch Einwirkung von Anisylchlorid auf eine Lösung von Hydroxylamin dargestellt; von beigemengtem Dianishydroxylamin wird Anishydroxamsäure durch kochendes Wasser getrennt, in welchem ersteres unlöslich ist. Die Anishydroxamsäure krystallisirt in Blättchen, welche bei 156 bis 157⁰ schmelzen, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind.

Dianisylhydroxylamin, Dianishydroxamsäure [2]), $(C_6H_4OCH_3CO)_2HON$,

krystallisirt, der Dibenzhydroxamsäure ähnlich, in Nadeln, welche bei 142 bis 143⁰ schmelzen, ist in Wasser, Aether unlöslich, in Alkohol

1) Lossen, Ann. Chem. Pharm. **175**, 284. 2) Lossen, das. S. 287.

schwer löslich. Durch überschüssiges Barytwasser wird sie in Anissäure und Anishydroxamsäure zerlegt.

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen, welche ausser dem Radical Anisyl Benzoyl enthalten. Es hat sich gezeigt, dass ganz verschiedene Körper von gleicher Zusammensetzung resultiren, wenn man Benzhydroxamsäure mit Anisylchlorid oder wenn man Anishydroxamsäure mit Benzoylchlorid behandelt. Die beiden durch die Radicale substituirten Wasserstoffatome sind demnach in ihren Funktionen ungleich.

Benzanishydroxamsäure [1]), $(C_6H_5CO)(C_6H_4OCH_3CO)OHN$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, Prismen vom Schmelzpunkt 131 bis 132°; sie wird durch Einwirkung von Anisylchlorid auf Benzhydroxamsäure dargestellt. Bei verschiedenen Reactionen wird das Radical Anisyl leichter eliminirt, als das Benzoyl. So entsteht durch überschüssiges Barytwasser neben benzhydroxamsaurem Barium anissaures Salz. Wird das Kaliumsalz der Benzanishydroxamsäure in wässriger Lösung erwärmt, so zerfällt es in Kohlensäure, Diphenylharnstoff und anissaures Kali nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5CO)(C_6H_4OCH_3CO)OKN + H_2O = CO_2 + CO(NHC_6H_5)_2 \\ + 2C_6H_4OCH_3COOK.$$

Durch Erhitzen der Benzanishydroxamsäure werden als Zersetzungsproducte: Kohlensäure, Anisanilid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3)CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (vergl. S. 488), Anissäure und cyansaures Phenyl erhalten.

Die durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anishydroxamsäure entstehende Anisbenzhydroxamsäure [2]),

$$(C_6H_4OCH_3CO)(C_6H_5CO)OHN,$$

welche mit Benzanishydroxamsäure (s. oben) isomer ist, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 147 bis 148°. Durch Behandlung mit Barytwasser wird sie in Benzoësäure und Anishydroxamsäure zerlegt. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure, Dimethoxyphenylharnstoff und benzoësaures Kali nach der Gleichung:

$$2(C_6H_4OCH_3CO)(C_6H_5CO)OKN + H_2O = CO_2 + CO(NHC_6H_4OCH_3)_2 \\ + 2C_6H_5COOK.$$

Als Zersetzungsproducte bei der trocknen Destillation [3]) sind beobachtet: Kohlensäure, Benzoylanisidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N$, Benzoësäure und cyansaures Methoxyphenyl, $\left.\begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ CO \end{matrix}\right\} N$.

[1]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. **175**, 288. [2]) Lossen, daselbst S. 294.
[3]) Pieschel, Ann. Chem. Pharm. **175**, 312.

Auch die Aethyläther[1]) beider Isomeren sind aus den betreffenden Silbersalzen mittelst Jodäthyls dargestellt und verhalten sich total verschieden. Benzanishydroxamsäureäthyl bildet dicke rhombische, bei 69° schmelzende Tafeln, Anisbenzhydroxamsäureäthyl krystallisirt in vierseitigen Prismen mit dem Schmelzpunkt 79°. Durch Kalilauge wird ersteres in Anissäure und Aethylbenzhydroxamsäure (S. 493) zerlegt; das isomere Anisbenzhydroxamsäureäthyl zerfällt in Benzoësäure und Aethylanishydroxamsäure. Durch concentrirte Salzsäure wird die eine Aethylverbindung in Anissäure, Benzoësäureäther und Hydroxylamin, die andere in Benzoësäure, Anissäureäther und Hydroxylamin zerlegt.

Durch die letzte Abhandlung Lossen's[2]) ist zur Evidenz erwiesen, dass die drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins, wenn sie durch Säureradicale ersetzt werden, sich verschiedenartig verhalten. Durch Einwirkung von Benzoyl- oder Anisylchlorid auf das Silbersalz einer Dihydroxamsäure entstehen neben Chlorsilber Derivate des Hydroxylamins, in welchem die drei Wasserstoffatome durch Radicale substituirt sind. Es hat sich nun gezeigt, dass es nicht gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge die Säureradicale in das Hydroxylamin eingeführt werden. Auf diese Weise sind drei Reihen isomerer Verbindungen erhalten worden, welche Hydroxylamin darstellen, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Benzoyl, das dritte durch Anisyl vertreten sind. Die Entstehung dieser Körper wird durch folgende Gleichungen erläutert:

I.[3])

$$\underbrace{(C_6H_5CO)(C_6H_4OCH_3CO)OAgN}_{\text{Benzanishydroxamsaures Silber}} + C_6H_5COCl = AgCl + \underbrace{(C_6H_5CO)(C_6H_4OCH_3CO)(C_6H_5CO)ON.}_{\text{Benzanisbenzhydroxylamin}}$$

II.[4])

$$\underbrace{(C_6H_5CO)_2OAgN}_{\text{Dibenzhydroxamsaures Silber}} + C_6H_4OCH_3COCl = AgCl + \underbrace{(C_6H_5CO)_2(C_6H_4OCH_3CO)ON.}_{\text{Dibenzanishydroxylamin.}}$$

III.[5])

$$\underbrace{(C_6H_4OCH_3CO)(C_6H_5CO)OAgN}_{\text{Anisbenzhydroxamsaures Silber}} + C_6H_5COCl = AgCl + \underbrace{(C_6H_4OCH_3CO)(C_6H_5CO)_2ON}_{\text{Anisdibenzhydroxylamin.}}$$

[1]) Eiseler, Ann. Chem. Pharm. 175, 336. [2]) Daselbst, 186, 1 ff. Dieselbe konnte erst berücksichtigt werden, nachdem das Obige zum Druck abgesandt war. [3]) Daselbst, 186, S. 8. [4]) Daselbst, S. 21. [5]) Daselbst, S. 25.

Die drei nach den obigen Reactionen gewonnenen Körper sind wirklich isomere Verbindungen, wie ihr verschiedenes chemisches Verhalten gegen Kalilauge, sowie gegen Salzsäure, mit Bestimmtheit ergiebt. Aber nicht nur diese drei Verbindungen werden bei jenen Reactionen erhalten; von jeder entstehen mehrere, nach Krystallform verschiedene, Modificationen, und zwar von Benzanisbenzhydroxylamin drei (α, β, γ), von Dibenzanis- und Anisdibenzhydroxylamin je zwei (α und β). Jedenfalls liegen hier höchst merkwürdige Fälle von Di- resp. Trimorphismus [1]) vor. Die verschiedenen Modificationen von einem der drei Körper verhalten sich chemisch unter einander wesentlich gleich.

Durch völlig analoge Reactionen hat Lossen ebenfalls drei Reihen isomerer Verbindungen dargestellt, welche sich vom Hydroxylamin dadurch ableiten, dass zwei Wasserstoffatome durch Anisyl, das dritte durch Benzoyl vertreten sind [2]): 1. Anisbenzanishydroxylamin; 2. Dianisbenzhydroxylamin und 3. Benzdianishydroxylamin. Das erste und dritte sind dimorph, das zweite ist bisher nur in einer Modification bekannt.

Im Anschluss an die im Obigen beschriebenen Verbindungen sind hier noch die Derivate des Hydroxylamins kurz zu erwähnen, welche durch Eintritt des Zimmtsäureradicals, $C_9H_7O = C_2H_2C_6H_5CO$, entstehen [3]).

Zimmthydroxamsäure, $(C_9H_7O)OH_2N$, bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 110⁰; sie ist in Bezug auf Löslichkeit, Salzbildung etc. der Benzhydroxamsäure ähnlich. Sie entsteht durch Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf Hydroxylaminlösung neben Dizimmthydroxamsäure, $(C_9H_7O)_2OHN$, welche in Folge ihrer Unlöslichkeit in Wasser von der Zimmthydroxamsäure leicht zu trennen ist; jene krystallisirt in Prismen, welche bei 152⁰ schmelzen, und ist eine einbasische Säure.

Thiomonamide.

Wird das Sauerstoffatom im Säureradical eines Amids durch Schwefel ersetzt, so entstehen die sogenannten Thioamide, deren Zahl bisher — abgesehen von den Substitutionsderivaten des Schwefelharnstoffs — eine ziemlich beschränkte ist. Nur einigen der oben beschriebenen Monamide entsprechen Thioamide, welche ausschliesslich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyanverbindungen (Nitrile) dargestellt sind (s. Einleitung S. 440). Analog zusammengesetzte Selenamide entstehen bei Anwendung von Selenwasserstoff.

1) S. die krystallographischen Messungen von Klein u. Trechmann, Ann. Chem. Pharm. **186**, 76 ff. 2) Daselbst, S. 28 ff. 3) Rostoski, Ann. Chem. Pharm. **178**, 213.

Thiacetamid [1]), $\left.\begin{matrix} CH_3CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in farblosen, bei 108° schmelzenden, monoklinischen Tafeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; es bildet sich durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Acetonitril nach der Gleichung:

$$CH_3CN + H_2S = \left.\begin{matrix} CH_3CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} S.$$

Charakteristisch für das Thiacetamid ist seine Verbindung mit Quecksilberchlorid, welche schwer lösliche, weisse Nadeln bildet.

Als Nitrothiacetamid [2]), $\left.\begin{matrix} CH_2NO_2CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, ist eine Verbindung zu betrachten, welche durch Einwirkung trocknen Schwefelwasserstoffs auf Knallquecksilber, welches sich unter gut abgekühltem Aether befindet, nach folgender Gleichung entsteht:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ NO_2 \\ \parallel \\ Hg \end{matrix}\right\} C + 2H_2S = HgS + \left.\begin{matrix} CH_2NO_2CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Gleichzeitig bilden sich, je nach der Dauer der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, wechselnde Mengen von Oxalsäure und Rhodanammonium.

Die Verbindung krystallisirt in schönen kleinen Säulen, ist in Wasser unlöslich, kann daher leicht von den Nebenproducten befreit werden; sie löst sich in Alkohol und Aether. Wegen ihrer sehr grossen Zersetzbarkeit müssen Temperaturerhöhungen vermieden werden; mit Wasser erwärmt zerfällt sie in Rhodanammonium und Kohlensäure:

$$\left.\begin{matrix} CH_2NO_2CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = NH_4SCN + CO_2.$$

Schwefelhaltige Amide, welche den Amiden der kohlenstoffreicheren Fettsäuren entsprechen, sind bislang nicht dargestellt; dagegen ist das Anfangsglied der Thioamide aromatischer Säuren genau untersucht: das von Cahours [3]) entdeckte Thiobenzamid (Schwefelbenzamid), $\left.\begin{matrix} C_6H_5CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Das Thiobenzamid krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, schwefelgelben, seideglänzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich; es wird dargestellt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die mit wenig Ammoniak versetzte alkoholische Lösung von Benzonitril, aus welcher sodann nach dem Eindunsten das Thiobenzamid durch Zusatz von Wasser ausfällt.

[1]) Bernthsen, Berl. chem. Ges. 10, 38. [2]) Steiner, Berl. chem. Ges. 9, 779. [3]) Compt. rend. (1848) 27, 239.

Nascirender Wasserstoff aus Zink und Salzsäure[1]) führt das Thiobenzamid in Benzylamin (s. S. 277) über, indem das Schwefelatom durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt wird:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + H_4 = H_2S + \left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

In ganz anderer Weise wirkt nascirender Wasserstoff ein, wenn derselbe mittelst Natriumamalgams[2]) in einer verdünnten alkoholischen Lösung des Thiobenzamids entwickelt wird. Unter Abspaltung von Ammoniak entsteht der Aldehyd der Thiobenzoësäure:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2H = H_3N + C_6H_5CSH.$$

Durch Erhitzen von Thiobenzamid mit salzsaurem Anilin[3]) auf 180° entsteht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zuerst das salzsaure Salz der als Benzenylphenyldiamin S. 300 beschriebenen Base, sodann durch weitere Einwirkung von salzsaurem Anilin das Salz des Benzenyldiphenyldiamins (S. 301).

Thiobenzamid wird in alkoholischer Lösung durch Jod[4]) leicht derart zersetzt, dass unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Jodwasserstoff eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}SN_2$ entsteht nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix} C_6H_5CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 4J = S + 4HJ + \left.\begin{matrix} C_6H_5CN \\ C_6H_5CN \end{matrix}\right\} S.$$

Diese Verbindung scheidet sich beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser in weissen Nadeln aus, welche bei 90° schmelzen; sie ist in hohem Grade stabil, in concentrirten Säuren, sowie in Alkalien unverändert löslich; durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs (Zink und Salzsäure) in alkoholischer Lösung wird der Schwefel eliminirt; es resultirt das Salz einer mit dem Aethenyldiphenyldiamin (S. 209) isomeren Base, $C_{14}H_{14}N_2$, nach der Gleichung:

$$(C_6H_5CN)_2S + 6H = H_2S + C_{14}H_{14}N_2.$$

Das dem Thiobenzamid entsprechende Selenbenzamid[5]),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CSe \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

wird durch Einleiten von Selenwasserstoff in die alkoholische, mit Ammoniak versetzte Lösung von Benzonitril erhalten; beim Verdunsten der blutroth gefärbten Lösung im Vacuum scheidet sich das Selenbenzamid in goldgelben glänzenden Nadeln ab.

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. **1**, 101. [2]) Bernthsen, Berl. chem. Ges. **10**, 36. [3]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. **184**, 348. [4]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. **2**, 645. [5]) v. Dechend, Berl. chem. Ges. **7**, 1273.

Amidothiobenzamid[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, das Thioamid der Metamidobenzoësäure, krystallisirt in glänzenden, weissen Nadeln, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; es entsteht bei der Reduction von Nitrobenzonitril, $C_6H_4NO_2CN$, mittelst wässerigen Schwefelammoniums und zwar durch längere Berührung mit diesem. Zuerst bildet sich Amidobenzonitril, $C_6H_4NH_2CN$, ein gelbrothes Oel, welches unter Aufnahme der Elemente von Schwefelwasserstoff in Amidothiobenzamid übergeht; dieses wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt.

Das Amidothiobenzamid ist eine einsäurige Base; für sich über 100° erhitzt, zerfällt es in seine Componenten: Schwefelwasserstoff und Amidobenzonitril. Jod in alkoholischer Lösung wirkt auf Amidothiobenzamid in entsprechender Weise ein, wie auf Thiobenzamid; unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Jodwasserstoff entsteht die aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 129° krystallisirende Verbindung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CN \\ C_6H_4NH_2CN \end{matrix}\right\} S$$

nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 4J = S + 4HJ + (C_6H_4NH_2CN)_2S.$$

Thioparatoluylamid[2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, dem Paratoluylamid (S. 488) entsprechend, bildet gelbliche, bei 168° schmelzende Krystalle; es wird dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Paratoluylsäurenitril, $C_6H_4CH_3CN$. Durch die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das in Alkohol gelöste Thioamid entsteht die salzsaure Verbindung der Aminbase,

$$\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

eines Xylylamins.

Thiophenylacetamid[3]), $\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, das Thioamid, welches dem Phenylacetamid (α-Toluylamid), $\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ (S. 488), entspricht, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, grossen, rhombischen Tafeln, welche bei 98° schmelzen; es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Dasselbe wird durch längere Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylcyanid, $CH_2C_6H_5CN$ (200 g), welches mit Alkohol (500 g) und alkoholischem Ammoniak (50 g) versetzt ist, gewonnen; die Flüssig-

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 1, 194. Wanstrat, das. 6, 333. [2]) Paterno u. Spica, Berl. chem. Ges. 8, 441. [3]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 292.

keit wird mehrere Wochen lang unter **Abschluss der Luft** aufbewahrt, dann zur Krystallisation eingedampft. Die Bildung der Verbindung beruht auf directem Zutritt eines Molecüls H_2S.

Die Umwandlungen[1]) des **Thiophenylacetamids** sind in mancher Hinsicht interessant. Durch vorsichtiges Erhitzen auf 120° zerfällt es glatt in seine Componenten:

$$\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = CH_2C_6H_5CN + H_2S.$$

Verdünnte Salzsäure wandelt das Thioamid in Phenylessigsäure um nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2\,H_2O + HCl = CH_2C_6H_5COOH + H_4NCl + H_2S.$$

Durch Kalilauge wird Schwefelwasserstoff unter Bildung von Benzylcyanid abgespalten; in analoger Weise wirken Entschweflungsmittel, wie Quecksilberoxyd, essigsaures Blei, auch Wasser, wenn damit das Thioamid längere Zeit erhitzt wird; durch Kochen mit wässerigem Ammoniak wird unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Aufnahme der Elemente eines Molecüls Wasser Phenylacetamid, $\left.\begin{matrix} C_7H_7CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, gebildet.

Durch nascirenden Wasserstoff, aus Natriumamalgam und Essigsäure, wird das Thioamid partiell in die Base, $\left.\begin{matrix} C_2H_4(C_6H_5) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, das phenylirte Aethylamin, übergeführt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2\,H_2 = H_2S + \left.\begin{matrix} C_2H_4C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Gleichzeitig bildet sich eine complicirte Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{24}H_{27}NS_2$.

Jod wirkt auf die heisse alkoholische Lösung des Thioamids ganz entsprechend ein, wie auf Thiobenzamid (S. 500); es entsteht unter Abscheidung von Schwefel und Jodwasserstoff die Verbindung:

$$C_{16}H_{14}N_2S = \left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CN \\ CH_2C_6H_5CN \end{matrix}\right\} S,$$

welche aus Aether in kleinen, anscheinend rhombischen Krystallen erhalten wird.

Lässt man die alkoholische Lösung des Thiophenylacetamids, mit starkem wässerigem Ammoniak versetzt, an der Luft stehen[2]), so scheiden sich lange monokline Prismen ab, welche bei 198° unter Zersetzung schmelzen, und deren Zusammensetzung die Formel:

$$C_{16}H_{22}N_4S_2O_3$$

entspricht. Die Verbindung ist das unterschwefligsaure Salz einer

[1]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. **184**, 297 ff. [2]) Bernthsen, das. S. 322.

einsäurigen Base, des Phenylacetdiamins (Phenylacetamimid nach Wallach's Bezeichnung), $C_8H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_2C_6H_5)'''\\H_3\end{matrix}\right\} N_2$.

Die Bildung des obigen Salzes wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\left.\begin{matrix}CH_2C_6H_5CS\\H_2\end{matrix}\right\} N + 2NH_3 + 4O = H_2O + \underbrace{(C_8H_{10}N_2)_2 \,.\, H_2S_2O_3}_{\text{Unterschwefligsaures Phenylacetdiamin.}}$$

Am einfachsten wird die Bildung der Base erklärt durch die Annahme, dass das Schwefelatom durch Imid, $(NH)''$, ersetzt wird; dann erhält das Phenylacetdiamin die rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix}CH_2C_6H_5C(NH)\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

In der That bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Thioamid unter Luftabschluss das schwefelwasserstoffsaure Salz dieser Base[1]). — Wirkt statt des Ammoniaks Anilin oder salzsaures Anilin auf Thiophenylacetamid ein, so bildet sich ein Salz des Diphenylacetdiamins (vergl. S. 303).

Thiocuminamid[2]), $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}CS\\H_2\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}C_6H_4C_3H_7CS\\H_2\end{matrix}\right\} N$, scheidet sich in schönen Nadeln aus der mit Schwefelwasserstoff gesättigten alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von Cumonitril, $C_9H_{11}CN$, ab; es ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich; aus heissem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren. Alkoholische Jodlösung wirkt entschwefelnd (vergl. Thiobenzamid); es entsteht die Verbindung $(C_9H_{11}CN)_2S$, welche farblose, bei 45^0 schmelzende Prismen bildet, und in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Nascirender Wasserstoff führt das Thioamid in Cuminamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4C_3H_7CH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$, über (s. S. 289).

Thionaphtoylamid[3]) (Menaphtothiamid), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7CS\\H_2\end{matrix}\right\} N$, dem α-Naphtoylamid (S. 490) entsprechend, ist nicht näher beschrieben; es bildet sich leicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung von Cyannaphtyl, $C_{10}H_7CN$. — Ein Gemisch von Zink und Salzsäure reducirt das Thioamid zu einer Menaphtylamin genannten Base von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7CH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

1) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. **184**, 336. 2) Czumpelick, Berl. chem. Ges. **2**, 158. 3) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. **1**, 100.

Harnstoff und seine Abkömmlinge.

Harnstoff (Carbamid).

Zusammensetzung: $CH_4ON_2 = \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$.

Nach der letzteren rationellen Formel ist Harnstoff Carbaminsäureamid [1]); der Auffassung, nach welcher Harnstoff Carbamid, also Kohlensäureamid ist, entspricht die Formel:

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\H_4\end{matrix}\right\} N_2 \text{ oder } CO \left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

Der Harnstoff kommt ausschliesslich als Product des thierischen Stoffwechsels vor, und zwar am reichlichsten im Harne der Fleischfresser (bis zu 13 Proc.); der Gehalt des menschlichen Harns schwankt zwischen 0,5 und 5 Proc. Geringe Mengen sind auch in anderen animalischen Secreten, z. B. Chylus, Lymphe, Fruchtwasser, nachgewiesen.

Die erste Beobachtung des Harnstoffs rührt von Rouëlle (1773) her, welcher ihn im Menschenharn auffand; jedoch fehlte damals jedes Hülfsmittel zur Feststellung der Zusammensetzung. Die erste Analyse desselben ist von Prout [2]) ausgeführt, nachdem schon früher (1799) Fourcroy und Vauquelin das constante Auftreten des von ihnen Urée genannten Körpers nachgewiesen hatten. — Die erste künstliche Darstellung und somit eine der wichtigsten Synthesen gelang Wöhler i. J. 1828. Auf sein Verfahren gründen sich die zweckmässigsten Methoden der Darstellung des Harnstoffs. Die Wöhler'sche Synthese beruht auf der Umwandlung des in wässeriger Lösung nicht beständigen cyansauren Ammons, $\left.\begin{matrix}CO\\H_4N\end{matrix}\right\} N$, in Harnstoff, $\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$.

[1]) Ueber die Berechtigung dieser Annahme siehe weiter unten. [2]) Berzelius, Jahresber. 1, 127.

Zur Gewinnung des cyansauren Ammons dient gewöhnlich das cyansaure Kali, ein leicht auf künstlichem Wege darzustellendes Salz. Somit ist die totale Synthese eines im thierischen Organismus erzeugten Stoffes möglich. Die Entdeckung Wöhler's wird mit Recht als ein epochemachendes Ereigniss auf dem Gebiete der damals langsam sich entwickelnden organischen Chemie bezeichnet. Mit der unanfechtbaren Thatsache, dass der künstlich dargestellte Harnstoff mit dem im Thierkörper gebildeten absolut identisch sei, musste der hypothetische Begriff der Lebenskraft, mit deren Hülfe allein der Aufbau organischer Verbindungen möglich sein sollte, fallen; zugleich wurden für die synthetische organische Chemie weite Aussichten eröffnet.

Eigenschaften des Harnstoffs. — Der Harnstoff krystallisirt wasserfrei in farblosen Säulen und zwar in quadratischen Prismen vom specif. Gew. 1,3; enthält er geringe Verunreinigungen, so bildet er Nadeln, auch Blätter; er löst sich sehr leicht mit neutraler Reaction in Wasser, auch in Alkohol (in etwa 5 Thln. bei gewöhnlicher Temperatur), fast gar nicht in Aether. Der Schmelzpunkt des Harnstoffs liegt bei 120°, nach Anderen bei 132°.

Darstellung des Harnstoffs. Bei dieser handelt es sich um eine gute Methode der Gewinnung von cyansaurem Kali, welches sofort, ohne isolirt zu werden, in Harnstoff umgewandelt wird. Am zweckmässigsten stellt man jenes Salz durch Erhitzen eines innigen Gemenges von gut entwässertem Blutlaugensalz und trocknem Braunstein dar (auf 100 Thle. des ersteren 90 bis 100 Thle. Braunstein mit 78 Proc. MnO_2; die anzuwendende Menge richtet sich nach seiner Güte). Man muss die Mischung während des Erhitzens in einer flachen eisernen Schale gut umrühren; unter Verglimmen tritt die Reaction ein, welche dann durch weiteres Erhitzen zu Ende geführt wird, bis die Masse eine zähe Beschaffenheit angenommen hat. Das erkaltete Product wird mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak (100 Thle.) digerirt und mehrmals mit kaltem Wasser ausgezogen. Die vereinigten Lösungen werden eingedampft; aus dem trocknen Rückstande, welcher aus schwefelsaurem Kali und Ammoniak und aus Harnstoff besteht, wird der letztere mit heissem, starkem Alkohol ausgezogen und dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Nach Clemm[1]) schmilzt man 100 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 38 Thln. kohlensauren Kalis zusammen und trägt in die etwas abgekühlte, noch flüssige Masse allmälig 190 Thle. Mennige ein. Die erkaltete und zerkleinerte Schmelze wird dann ebenso, wie die nach der ersten Methode erhaltene Masse, behandelt.

[1]) Jahresber. d. Chem. 1847, 476.

Statt des cyansauren Kalis ist auch die Anwendung von cyansaurem Blei[1]) empfohlen worden, welches sich ohne Zersetzung aufbewahren lässt und durch Ausfällen einer Lösung von cyansaurem Kali mit salpetersaurem Blei dargestellt wird. Der Harnstoff wird durch Digeriren des Bleisalzes mit einer äquivalenten Menge schwefelsauren Ammons sofort rein erhalten.

Um Harnstoff aus Harn zu gewinnen, wird dieser, nachdem er durch Zusatz von wenig salpetersaurem Kupferoxydammoniak entfärbt ist, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder verdunstet und deren Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt; man kann denselben auch in Wasser lösen und diese Lösung nach Zusatz von Oxalsäure zum Krystallisiren eindampfen.

Von theoretisch interessanten Bildungsweisen des Harnstoffs seien hier folgende erwähnt:

Das durch Vereinigung von Kohlensäure und trocknem Ammoniak entstehende carbaminsaure Ammon geht bei längerem Erhitzen auf 130 bis 140⁰ im geschlossenen Rohr unter Verlust eines Molecüls Wasser partiell in Harnstoff[2]) über:

$$CO\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases} = \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2O.$$

Das anderthalbfach-kohlensaure Ammon liefert bei gleicher Behandlung ebenfalls kleine Mengen Harnstoff. Somit ist die Synthese desselben aus Kohlensäure und Ammoniak gelungen.

Das Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$, setzt sich mit trocknem Ammoniak[3]) in der Weise um, dass neben Salmiak Harnstoff gebildet wird:

$$COCl_2 + 4NH_3 = 2NH_4Cl + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Auch aus dem mittelst Chlorkohlenoxyds und Alkohols dargestellten Chlorkohlensäureäther entsteht durch Erhitzen mit Ammoniak[4]) bei 180⁰ Harnstoff; bei 100⁰ bildet sich zuerst Urethan, d. i. Carbaminsäureäther. Folgende Gleichungen erläutern beide Reactionen.

I.

$$ClCOOC_2H_5 + NH_3 = HCl + H_2NCOOC_2H_5.$$

II.

$$H_2NCOOC_2H_5 + NH_3 = C_2H_5OH + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

[1]) Williams, Jahresber. d. Chem. 1868, 686. [2]) Basaroff, Journ. pr. Chem. [1], 1, 283. [3]) Regnault, Ann. Chim. Phys. [3] 69, 180. Natanson, Ann. Chem. Pharm. 98, 288. [4]) Natanson, daselbst S. 287.

Harnstoff kann unter Umständen durch directe Addition von Wasser zu Cyanamid entstehen; die Bildung erfolgt am leichtesten, wenn eine ätherische Lösung des letzteren, mit wenig Salpetersäure versetzt, allmälig verdunstet [1]:

$$\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Aus Oxamid ist Harnstoff durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd erhalten worden nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix} + HgO = Hg + CO_2 + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Auch durch starkes Erhitzen des Oxamids für sich bilden sich geringe Mengen Harnstoff neben anderen Producten.

Während diese Bildungsweisen des Harnstoffs einfach zu erklären sind, erfolgt in anderen Fällen die Entstehung desselben nach complicirteren Reactionen; so ist Harnstoff als Product der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf knallsaures Kupferoxydammoniak [2]) beobachtet worden:

$$(CNO_2CNNH_4)_2Cu + 3\,H_2S = CuS + 2\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$$
$$+ 2\,H_2O + \underbrace{2\,CNSH}_{\text{Rhodanwasserstoff}}.$$

Neben Guanidin entsteht Harnstoff durch Behandeln von Knallquecksilber mit Ammoniak, sowie von Guanin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (s. Guanidin). — Aus Harnsäure wird Harnstoff unter verschiedenen Bedingungen erzeugt, sowohl beim Erhitzen derselben für sich, als bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln (vergl. dies Lehrb. III, 2, S. 498 ff.).

Oxalursäure zerfällt beim Kochen mit Wasser in Oxalsäure und Harnstoff:

$$C_3H_4N_2O_4 + H_2O = \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Für die Erklärung der Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper war die Angabe Béchamp's [3]), nach welcher Albumin bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali Harnstoff liefere, nicht ohne Interesse, jedoch sind die Versuche Béchamp's nicht bestätigt worden [4]).

[1]) Cloëz u. Cannizaro, Ann. Chem. Pharm. 78, 230. [2]) Gladstone, Ann. Chem. Pharm. 66, 1. [3]) Jahresber. d. Chem. 1856, 696. [4]) Vergl. Städeler, daselbst 1857, 537. Tapeiner, Journ. pr. Chem. [2] 4. 408.

Chemisches Verhalten und Umwandlungen des Harnstoffs.

Der Harnstoff zeigt sowohl basische, wie saure Eigenschaften (s. Salze desselben weiter unten); auch mit Salzen vermag sich derselbe zu charakteristischen Verbindungen zu vereinigen.

Das Verhalten des Harnstoffs beim Erhitzen [1]) für sich ist höchst interessant. Wird derselbe längere Zeit bei 150 bis 170° erhitzt, so vereinigen sich zwei Molecüle unter Austritt von Ammoniak zu Biuret (s. dieses):

$$2\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N = NH_3 + \left.\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Jedoch findet sich neben Biuret ausser unzersetztem Harnstoff ein Product der weiteren Zersetzung: Cyanursäure, deren Entstehung durch die Gleichung:

$$3\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N = 3\,NH_3 + C_3H_3O_3N_3$$

erläutert wird. Die Cyanursäurebildung ist dann vollständig, wenn die Schmelze des Harnstoffs bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung über 170° erhitzt wird; unterbricht man früher das Erhitzen, so findet sich im Rückstande cyanursaures Ammon neben Harnstoff; wird dagegen höher erhitzt, so wird die Cyanursäure in Cyansäuredampf verwandelt. — Anders verläuft der Process, wenn Harnstoff rasch erhitzt wird; in diesem Falle entweicht Kohlensäure, Ammoniak und Wasser, während im Rückstande Melanurensäure, das Monamid der Cyanursäure, $(C_3N_3)(OH)_2NH_2$, enthalten ist; die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$4\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N = CO_2 + 4\,NH_3 + C_3N_4H_4O_2.$$

Die Kohlensäure vereinigt sich mit dem überschüssig vorhandenen Ammoniak zu carbaminsaurem Ammon, wenn der Harnstoff trocken angewandt wird.

Wie der Harnstoff durch Umlagerung des cyansauren Ammons entsteht, so kann umgekehrt eine Umwandlung des Harnstoffs in cyansaures Ammon stattfinden, welch letzteres allerdings als solches wegen seiner Unbeständigkeit nicht zu gewinnen ist. Beim Eindampfen der gemischten wässerigen Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silber [2]) erfolgt Umsetzung in salpetersaures Ammon und cyansaures Silber:

[1]) Liebig und Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **54**, 371. Wiedemann, Jahresber. d. Chem. 1847, 856; s. auch Drechsel, Journ. pr. Chem. [2] **11**, 284.
[2]) Liebig u. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **26**, 301.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + AgONO_2 = NH_4ONO_2 + \left.\begin{matrix}CO\\Ag\end{matrix}\right\} N.$$

Harnstoff geht durch Erhitzen mit Wasser auf 120° im geschlossenen Rohr in kohlensaures Ammon über:

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + 2\,H_2O = CO \left\{\begin{matrix}ONH_4\\ONH_4\end{matrix}\right. .$$

Die gleiche Umwandlung des Harnstoffs erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Eiweissstoffe oder andere stickstoffhaltige thierische Substanzen zugegen sind: Faulen des Harns. — Durch Erhitzen mit Alkalien, sowie mit concentrirter Schwefelsäure, wird der Harnstoff ebenfalls in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure wirken kaum ein.

Das Verhalten des Harnstoffs gegen wasserentziehende Mittel ist sehr complicirt: Mit Phosphorsäureanhydrid [1]) erfolgt schon bei 40° eine lebhafte Reaction; unter starker Wärmeentwickelung bilden sich Cyan- und Cyanur-säure, Ammelid, Cyammelid, Ammoniak und andere Producte.

Trocknes Chlor [2]) wirkt auf geschmolzenen Harnstoff unter Bildung von Chlorammonium, Stickstoff und von Cyanursäure ein; darauf gründet sich eine Darstellungsmethode der letzteren. Auch beim Erhitzen mit trockner Salzsäure auf 145° entsteht wesentlich Cyanursäure neben Chlorammonium.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnstoff in wässeriger Lösung soll derselbe nach Millon [3]) glatt in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser zerfallen:

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + N_2O_3 = CO_2 + N_4 + 2\,H_2O.$$

Jedoch bildet sich secundär immer salpetersaures Ammon. Auch kann bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf überschüssigen Harnstoff [4]) in der Kälte die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + N_2O_3 = CO \left\{\begin{matrix}ONH_4\\ONH_4\end{matrix}\right. + CO_2 + N_4.$$

Unterchlorig- oder unterbromig-saures Natron zersetzen den Harnstoff glatt in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser:

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + 3\,NaOCl = 3\,NaCl + CO_2 + N_2 + 2\,H_2O.$$

Auf dies Verhalten gründet sich eine Methode der Harnstoffbestimmung, indem man das Volumen des frei gewordenen Stickstoffs misst und aus diesem die Menge Harnstoff berechnet.

[1]) Weltzien, Ann. Chem. Pharm. **107**, 219. [2]) Wurtz, Compt. rend. **24**, 436. [3]) Journ. pr. Ch. **30**. 370. [4]) Claus, Berl. chem. Ges. **4**, 140.

Durch übermangansaures Kali wird Harnstoff in saurer Lösung bei 100° sehr schnell in Kohlensäure, Stickstoff, Ammoniak und Wasser zersetzt unter Abscheidung von Mangansuperoxyd; in alkalischer Lösung findet keine Zersetzung statt.

Durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff wird Harnstoff unter Bildung von Kohlensäure und Rhodanammonium zersetzt.

Chlorkohlensäureäther wirkt auf Harnstoff unter Bildung von Allophansäureäther ein, welcher zuerst durch Einleiten von Cyansäuredampf in Alkohol [1]) dargestellt ist. Obige Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$ClCOOC_2H_5 + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N = HCl + \left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Wird Harnstoff mit Amylalkohol erhitzt, so bildet sich neben Ammoniak und Amylurethan, $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\OC_5H_{11}\end{matrix}\right.$, allophansaures Amyl; folgende Gleichungen versinnlichen die Entstehung dieser Verbindungen:

I.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + C_5H_{11}OH = NH_3 + CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\OC_5H_{11}\end{matrix}\right. .$$

II.

$$2\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + C_5H_{11}OH = 2NH_3 + \left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Derivate des Harnstoffs, welche an Stelle von Wasserstoffatomen Alkohol- oder Säureradicale enthalten, sind weiter unten beschrieben.

Salze und salzartige Verbindungen des Harnstoffs.

Starken Säuren gegenüber ist der Harnstoff in der Regel eine einsäurige Base; diese Salze, von denen nur die wichtigsten hier zu beschreiben sind, reagiren meistens sauer. Mit Salzsäure vereinigt sich Harnstoff in zwei Verhältnissen: Die Verbindung $(CH_4ON_2)_2HCl$ wird in langen, zerfliesslichen Blättern durch Verdunsten einer Lösung gewonnen, welche die beiden Componenten im richtigen Verhältnisse enthält. Einfach-salzsaurer Harnstoff, CH_4ON_2HCl, entsteht durch Sättigen trocknen Harnstoffs mit Salzsäuregas bei 100° als blättrige Krystallmasse, welche sich unter Rückbildung von Harnstoff in Wasser löst. — Salpetersaurer Harnstoff, $CH_4ON_2HNO_3$, krystallisirt in farblosen, glänzenden, rhombischen Tafeln oder Säulen, ist in Wasser, Alkohol und besonders in starker Salzsäure schwer löslich. — Oxal-

[1]) Liebig u. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 59, 291.

saurer Harnstoff, $(CH_4ON_2)_2(H_2O_2C_2O_2)$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von Harnstoff und Oxalsäure krystallinisch aus; er bildet in Wasser, namentlich in Alkohol schwer lösliche, rechtwinklige Tafeln. Die beiden letzten Salze dienen, als besonders charakteristisch, zum Nachweis von Harnstoff.

Salze des Harnstoffs mit Phosphorsäure, Weinsäure und einer grossen Zahl organischer Säuren sind dargestellt; hier sei nur darauf hingewiesen [1]).

Von den Verbindungen des Harnstoffs mit Metalloxyden [2]) sind die mit Quecksilber- und Silber-oxyd untersucht. — Die Verbindung $CH_4ON_2 . HgO$, entsteht durch Eintragen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in eine warme wässerige Harnstofflösung; aus dem Filtrat scheidet sie sich in Krystallkrusten ab. Ausser dieser Verbindung sind zwei andere untersucht: $(CH_4ON_2)_2(HgO)_3$ und $(CH_4ON_2)(HgO)_2$; erstere entsteht als weisser Niederschlag beim Vermischen einer alkalischen Harnstofflösung mit Quecksilberchlorid, letztere durch Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu der alkalischen Lösung. — Durch Digeriren einer Harnstofflösung mit Silberoxyd entsteht eine in mikroskopischen Prismen krystallisirende Verbindung, nach Liebig: $(CH_4ON_2)_2(Ag_2O)_3$, nach Mulder [3]) Silberharnstoff, $CO(NHAg)_2$, mit welcher Formel auch Liebig's Analysen in Uebereinstimmung sind.

Verbindungen des Harnstoffs mit Salzen, und zwar mit Chlormetallen und salpetersauren Salzen, sind in grosser Zahl beschrieben. Harnstoff-Chlornatrium, $CH_4ON_2 . NaCl + H_2O$, krystallisirt in rhombischen, zerfliesslichen Säulen; es wird leicht durch Salpetersäure und Oxalsäure unter Bildung der bezüglichen Harnstoffsalze zerlegt. — Harnstoff-Chlorammonium, $CH_4ON_2 . H_4NCl$, krystallisirt aus einer, überschüssigen Harnstoff enthaltenden Lösung in quadratischen Tafeln; durch Wasser wird die Verbindung leicht zerlegt. — Mit Zink-, Cadmium- und Kupfer-Chlorid vereinigt sich der Harnstoff zu leicht löslichen, krystallinischen Doppelsalzen.

Harnstoff-Quecksilberchlorid, $CH_4ON_2 . HgCl_2$, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung der Componenten in platten Säulen.

Mit salpetersaurem Natron, Kalk und Magnesia tritt Harnstoff zu krystallisirenden, leicht löslichen Doppelverbindungen zusammen; mit salpetersaurem Silber vereinigt er sich in zwei Verhältnissen; die beiden Doppelsalze

$$CH_4ON_2 . AgONO_2 \text{ und } CH_4ON_2 . (AgONO_2)_2,$$

krystallisiren gut. — Durch Vermischen einer Harnstofflösung mit

1) Hlasiwetz, Jahresber. d. Chem. 1856, 698. Dessaignes, N. Journ. Pharm. 32, 37. 2) Liebig, Ann. Chem. Pharm. 85, 289. 3) Berl. chem. Ges. 6, 1019.

salpetersaurem Quecksilberoxyd[1]) entstehen je nach den Bedingungen verschieden zusammengesetzte Doppelverbindungen, in welchen ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd anzunehmen ist:

1. $(CH_4ON_2)_2 . (HgONO_2) . HgO$,
2. $(CH_4ON_2)_2 . (HgONO_2) . (HgO)_2$ und
3. $(CH_4ON_2)_2 . (HgONO_2) . (HgO)_3$.

Die letzte Verbindung ist besonders wichtig, da auf ihrer Bildung die übliche titrimetrische Bestimmung des Harnstoffs[2]) beruht: Fügt man eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd von bekanntem Gehalte zu einer Harnstofflösung, so entsteht ein flockiger, schneeweisser Niederschlag der letzten Verbindung (3.); da gleichzeitig Salpetersäure frei wird, so muss zur Neutralisation von Zeit zu Zeit kohlensaures Natron zugesetzt werden; so lange noch freier Harnstoff in der Lösung vorhanden ist, wird auch alles Quecksilber gefällt. Das kohlensaure Natron dient nur als Indicator auf etwa vorhandenes Quecksilber in Lösung; denn in diesem Falle entsteht eine gelbe Fällung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd oder von Quecksilberoxyd[3]).

Substitutionsderivate des Harnstoffs.

Durch Eintritt von zusammengesetzten Radicalen an Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Harnstoffs entstehen Verbindungen, welche in mancher Richtung, was ihre Entstehung und Umwandlungen betrifft, interessant sind. Man hat zu unterscheiden zwischen solchen Derivaten, welche Alkoholradicale, und denen, welche Säureradicale enthalten. Erstere Verbindungen sind nur selten direct aus dem Harnstoff darzustellen; am leichtesten werden sie gewonnen durch Vereinigung der Cyansäureäther von der allgemeinen Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}CO\\R'\end{matrix}\right\}N$, mit Ammoniak, resp. Aminbasen, oder von Cyansäure mit letzteren, z. B.:

I.

$$\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + H_3N = \underbrace{\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylharnstoff.}}$$

[1]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. 85, 294. [2]) Liebig, daselbst S. 312.
[3]) Ueber die gleichzeitige Bestimmung von Kochsalz im Harne s. Liebig, daselbst S. 323 ff.

II.

$$\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \underbrace{\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.}_{\alpha\text{-Diäthylharnstoff.}}$$

III.

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N = \underbrace{\left.\begin{matrix}CONH_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N.}_{\beta\text{-Diäthylharnstoff.}}$$

Andere Bildungsweisen sind bei der Specialbeschreibung der Verbindungen aufgeführt.

Die Harnstoffe mit Säureradicalen entstehen direct durch die Einwirkung von Säurechloriden, auch von wasserfreien Säuren, auf Harnstoff. — Während die Harnstoffderivate mit Alkoholradicalen in ihrem Verhalten vollständig dem Harnstoff analog sind, weichen die Abkömmlinge mit Säureradicalen beträchtlich von diesem ab, indem ihnen die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, abgeht. Auch werden dieselben leicht durch Alkalien und Säuren, zum Theil schon durch Wasser, unter Rückbildung von Harnstoff zersetzt.

Die einfachst denkbaren Substitutionsproducte des Harnstoffs, welche durch Ersatz von Wasserstoff mittelst Chlor, Brom und Jod entstehen könnten, scheinen nicht existenzfähig zu sein.

Als Cyanharnstoff[1]) ist das durch Einwirkung von Jodcyan auf Harnstoff bei 150° erhaltene Product, ein in Wasser unlösliches voluminöses Pulver, beschrieben worden. Das Verhalten desselben macht jedoch die Annahme, dass es ein Cyanharnstoff sei, sehr zweifelhaft; höchst wahrscheinlich ist der von Poensgen analysirte Körper unreines Ammelid, $C_3H_4O_2N_4$, gewesen [2]). Durch Kochen mit Salpetersäure entsteht aus der fraglichen Verbindung Cyanursäure, deren Bildung mit der Annahme eines Cyanharnstoffs nicht gut vereinbar ist, während Ammelid bekanntlich leicht in Cyanursäure umgewandelt wird.

Hydroxylharnstoff[3]), $CO\begin{cases}NH_2\\NHOH\end{cases}$, krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln, durch Aether aus kalter Lösung ausgefällt, in kleinen rhombischen Blättchen, schmilzt bei 128 bis 130° unter Zersetzung, ist sehr leicht mit neutraler Reaction in Wasser, weniger in Alkohol löslich.

1) Poensgen, Ann. Chem. Pharm. **128**, 339. 2) Vergl. Hallwachs, Ann. Chem. Pharm. **153**, 294. 3) Dresler u. Stein, Ann. Chem. Pharm. **150**, 242.

Die Darstellung des Hydroxylharnstoffs beruht auf demselben Princip, wie die des Harnstoffs: auf Zersetzung eines Hydroxylaminsalzes mittelst cyansauren Kalis. Diese Reaction muss bei niederen Temperaturen (unter + 5°) vorgenommen werden. Am zweckmässigsten wird das in Alkohol gelöste salpetersaure Hydroxylamin mit der äquivalenten Menge cyansauren Kalis, welches in wenig kaltem Wasser gelöst ist, portionsweise versetzt, aus der von dem entstandenen Salpeter rasch abfiltrirten Lösung durch Zusatz von Aether das noch gelöste salpetersaure Kali ausgefällt, und die äther-alkoholische Lösung dann vorsichtig eingedampft.

Salze des Hydroxylharnstoffs mit Säuren oder Basen konnten bisher nicht in reinem Zustande erhalten werden. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Hydroxylharnstoff und Kalihydrat erhält man Niederschläge von unbestimmter Zusammensetzung. Mit neutralem essigsaurem Blei bildet derselbe ein eigenthümliches Doppelsalz [1]).

Hydroxylharnstoff zerfällt beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur vollständig; die wesentlichen Zersetzungsproducte sind Kohlensäure und Ammoniak; aber auch gewöhnlicher Harnstoff und dessen Spaltungsproducte treten auf. — Der Hydroxylharnstoff zeigt ähnliche reducirende Wirkungen, wie das Hydroxylamin; Silber- und Kupferlösungen, Quecksilberoxyd etc. werden leicht reducirt.

Harnstoffderivate mit einwerthigen Alkoholradicalen.

Methylharnstoff [2]) (Methylcarbamid), $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NHCH_3\end{matrix}\right.$.

Der Methylharnstoff krystallisirt in langen, dem Harnstoff ähnlichen Prismen, welche in Wasser, sowie in Alkohol, sehr leicht sich lösen; er kann auf verschiedenen Wegen dargestellt werden, so durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Cyansäuremethyläther oder von Methylamin auf Cyansäure nach den Gleichungen:

$$\left.\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right\} N + NH_3 = CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NHCH_3\end{matrix}\right. .$$

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\} N = CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NHCH_3\end{matrix}\right. .$$

Dass ein und derselbe Methylharnstoff durch die beiden Reactionen entsteht, ist eine Beobachtung, welcher eine hohe theoretische Bedeutung beigemessen werden muss; jedoch ist hier, wie auch bei dem Aethylharn-

1) Hodges, Ann. Chem. Pharm. 182, 215. 2) Wurtz, Journ. pr. Ch. 45, 316 und Ann. Chem. Pharm. 80, 346.

stoff, die Untersuchung nicht so genau und sorgfältig durchgeführt, dass man die Frage, ob wirklich nur ein Methylharnstoff existire, bejahen könnte. In der That sind geringe Unterschiede der beiden bisher für identisch gehaltenen Producte wohl möglich, müssen aber noch mit Bestimmtheit erst nachgewiesen werden.

Am zweckmässigsten wird zur Darstellung des Methylharnstoffes eine Lösung von schwefelsaurem Methylamin und cyansaurem Kali eingedampft, und aus der rückständigen Masse mit Alkohol Methylharnstoff ausgezogen. — Der Methylharnstoff liefert, mit Kalilauge gekocht, Methylamin und Ammoniak neben kohlensaurem Kali.

Der Methylharnstoff bildet mit Salpetersäure, sowie Oxalsäure, krystallisirende, schwerlösliche Salze. Salpetersaurer Methylharnstoff krystallisirt in rhombischen Prismen; das oxalsaure Salz, dessen Zusammensetzung schwankt, ist ein körniger Niederschlag.

Dimethylharnstoff[1]: $CO\left\{\begin{matrix}NHCH_3\\NHCH_3\end{matrix}\right.$.

Der Dimethylharnstoff bildet luftbeständige, gegen 100° schmelzende, sublimirbare Krystalle; er siedet gegen 270°, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Derselbe wird durch Zersetzung von Cyansäure-Methyläther mit Wasser erhalten nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right\}N + H_2O = CO_2 + CO(NHCH_3)_2.$$

Ferner entsteht derselbe durch directe Vereinigung von Cyansäure-Methyl mit Methylamin. — Durch Kalilauge wird Dimethylharnstoff unter Entwicklung von Methylamin und Bildung von kohlensaurem Kali zersetzt nach der Gleichung:

$$CO(NHCH_3)_2 + 2KOH = 2\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right..$$

Wie schon in den einleitenden Bemerkungen (S. 513) angedeutet ist, können mindestens zwei isomere Dimethylharnstoffe existiren; der isomere, welcher bisher nicht beschrieben ist, wird durch Eindampfen der Lösung von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Dimethylamin leicht dargestellt werden; er wird durch Erhitzen mit Kalilauge Dimethylamin und Ammoniak liefern; nach seiner Bildungsweise muss ihm die Formel:

$$CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$$

zukommen (vergl. übrigens Diäthylharnstoffe).

[1]) Wurtz, Journ. pr. Ch. 45, 316.

Trimethylharnstoff, welcher durch Einwirkung von Cyansäuremethyl auf Dimethylamin entstehen wird, sowie Tetramethylharnstoff, dessen Bildung sich bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylamin voraussehen lässt, sind bisher nicht dargestellt.

Aethylharnstoff[1]), $CO\begin{cases}NH_2\\NHC_2H_5\end{cases}$.

Derselbe bildet gestreifte, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 92°; er wird ganz analog dem Methylharnstoff durch Eindampfen der Lösung von schwefelsaurem Aethylamin und cyansaurem Kali dargestellt; er entsteht auch durch Vereinigung von Ammoniak mit Cyansäureäthyl, sowie von Aethylamin mit Cyansäure. Ob durch die letzteren Reactionen in der That ein und derselbe Körper entsteht, ist eine Frage, die ihrer definitiven Lösung noch harrt.

Durch Erhitzen mit Kalilauge liefert Aethylharnstoff Aethylamin und Ammoniak. Mit Salpetersäure, sowie mit Oxalsäure, bildet derselbe ziemlich schwer lösliche krystallisirende Salze.

Diäthylharnstoff ist in zwei isomeren Modificationen bekannt.

α-Diäthylharnstoff[2]), $CO\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{matrix}$. Derselbe krystallisirt aus Wasser in glatten Prismen, aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln, ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt gegen 112°, siedet bei 263°.

Die Darstellung des α-Diäthylharnstoffs ist ganz der des Dimethylharnstoffs entsprechend; sie gelingt durch Zersetzung des Cyansäureäthyls mit Wasser, sowie durch Einwirkung von Aethylamin auf Cyansäureäthyl. Ferner kann Diäthylharnstoff aus cyanursaurem Aethyl gewonnen werden. Dieses wird durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser unter Bildung eines Oels zersetzt, welches beim Erhitzen geradeauf in Diäthylamin und Diäthylharnstoff zerfällt. Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Producte zeigen in Schmelz- und Siedepunkten geringe Verschiedenheiten, welche jedoch nicht zu der Annahme von Isomerien zwingen.

Das Verhalten gegen Alkalien unterscheidet den α-Diäthylharnstoff von dem isomeren (s. unten); neben kohlensaurem Kali entsteht Aethylamin nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{cases} + 2\,KOH = CO\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Durch Einleiten von Chlor in eine concentrirte wässerige Lösung von Diäthylharnstoff entsteht ein nicht näher untersuchtes Oel. Sal-

[1]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 80, 348. [2]) Wurtz, daselbst S. 348. Habich u. Limpricht, daselbst 109, 105. Volhard, daselbst 119, 360.

petrige Säure wirkt unter Bildung von Stickstoff, Kohlensäure und Aethylamin ein; wird dieselbe in eine ätherische Lösung von Diäthylharnstoff geleitet, so entsteht der S. 428 kurz beschriebene Nitrosodiäthylharnstoff, aus welchem durch vorsichtige Reduction der ebendaselbst erwähnte Amidodiäthylharnstoff gewonnen wird.

Mit Salpetersäure bildet Diäthylharnstoff ein in flachen, zerfliesslichen Prismen krystallisirendes Salz.

Der mit dem obigen isomere β-Diäthylharnstoff[1]), welchem nach seiner Bildungs- und Zersetzungsweise die Formel: $CO\begin{cases}NH_2\\N(C_2H_5)_2\end{cases}$ zukommt, ist nicht genauer beschrieben. Seine Entstehung aus Diäthylamin und Cyansäure wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N = CO\begin{cases}NH_2\\N(C_2H_5)_2\end{cases}.$$

Durch Erhitzen mit Kalihydrat liefert er neben kohlensaurem Salz ein Gemenge von Ammoniak und Diäthylamin:

$$CO\begin{cases}NH_2\\N(C_2H_5)_2\end{cases} + 2\,KOH = CO\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + H_3N + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Ein Methyläthylharnstoff[2]), $CO\begin{cases}NHCH_3\\NHC_2H_5\end{cases}$, welcher Krystalle von 52° Schmelzpunkt bildet und bei 268° siedet, entsteht durch directe Vereinigung von Methylamin mit Cyansäureäthyläther. Nähere Beschreibung der Eigenschaften etc. fehlt.

Triäthylharnstoff[3]), $CO{NHC_2H_5 \atop N(C_2H_5)_2}$, wird als weisse, bei 63° schmelzende Krystallmasse durch Eintröpfeln von Cyansäureäthyl in Diäthylamin, welche sich direct vereinigen, erhalten; er ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, siedet bei 223° (nach Wurtz bei 235°). Durch Kochen mit Alkalien wird ein Gemenge von Aethyl- und Diäthylamin erhalten.

Teträthylharnstoff[4]), $CO\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{cases}$. Man sollte erwarten, dass Teträthylharnstoff durch Vereinigung von Triäthylamin mit Cyansäureäther dargestellt werden könnte; jedoch ist dies nicht der Fall (vergl. S. 37). Dagegen kann derselbe durch Einleiten von Kohlenoxychlorid, $COCl_2$, in eine Lösung von Diäthylamin in Ligroïn gewonnen werden; nach dem Abfiltriren des entstandenen salzsauren Diäthylamins und Abdunsten des Lösungsmittels bleibt Teträthylharnstoff als ein bei 205° siedendes Oel zurück; er besitzt ausgeprägt basische Eigen-

[1]) Volhard, Ann. Chem. Pharm. **119**, 360. [2]) Wurtz, Jahresber. d. Chem. 1862, 362. [3]) A. W. Hofmann, Chem. Centr. 1863, 157. [4]) Michler, Berl. chem. Ges. **8**, 1664.

schaften. Bemerkenswerth ist, dass durch den Eintritt von Aethylradicalen in den Harnstoff die Siedepunkte successiv herabgedrückt werden.

Amylharnstoff[1]), $CO \begin{cases} NH_2 \\ NHC_5H_{11} \end{cases}$. Derselbe krystallisirt in weissen Blättern, welche bei 120⁰ schmelzen, löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser (1 Thl. in 28 Thln. Wasser von 27⁰); er wird dargestellt durch Behandeln von cyansaurem Amyl mit wässerigem Ammoniak.

Isoamylharnstoff[2]) (Pseudoamylenharnstoff), isomer dem vorigen, enthält das Radical des secundären Amylalkohols; er bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, Nadeln, welche bei 151⁰ schmelzen und partiell sublimiren, ist in Wasser schwerer löslich, als der Amylharnstoff. Der Isoamylharnstoff wird durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf cyansaures Isoamyl (sogenanntes cyansaures Amylen) gewonnen. Durch Einwirkung von starker Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre bei 150⁰ zerfällt der Isoamylharnstoff in Ammoniak und Isoamylamin (s. S. 72) unter Bildung von kohlensaurem Kali. — Salpetersaurer Isoamylharnstoff ist flüssig; er zerfällt leicht in salpetersauren Harnstoff und Amylen.

Diiso- oder Dipseudo-Amylharnstoff[3]), $CO \begin{cases} NHC_5H_{11} \\ NHC_5H_{11} \end{cases}$, krystallisirt in farblosen Nadeln, welche, ohne zu schmelzen, sublimiren, ist in Wasser fast unlöslich; er wird dargestellt durch Erhitzen des cyansauren Isoamyls mit Wasser oder Kalilauge; das Product wird durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mittelst Wassers gereinigt. — Der Diisoamylharnstoff ist sehr beständig; er wird von Alkalien, sowie von Salpetersäure kaum verändert.

Hexylharnstoff[4]) (Caproylharnstoff), $CO \begin{cases} NH_2 \\ NHC_6H_{13} \end{cases}$, wird durch Einwirkung wässerigen Ammoniaks auf cyansauren Hexyläther, $\left.\begin{matrix} CO \\ C_6H_{13} \end{matrix}\right\} N$, gewonnen und bildet weisse, glänzende Schuppen, welche in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch starkes Erhitzen mit Kalihydrat entsteht das S. 73 abgehandelte Hexylamin neben Ammoniak.

Isohexyl- oder Pseudohexyl-Harnstoff[5]), isomer der vorigen Verbindung, aus cyansaurem Isohexyl und Ammoniak dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, bei 127⁰ schmelzenden, leicht in Alkohol und Aether löslichen Nadeln. Durch Erhitzen mit Kalihydrat auf 240⁰ bildet sich neben Ammoniak wahrscheinlich das S. 74 beschriebene Isohexylamin.

[1]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. **139**, 330. [2]) Wurtz, daselbst S. 327. [3]) Wurtz, daselbst S. 330. [4]) Cahours u. Pelouze, Ann. ch. phys. [4] **1**, 37. [5]) Chydenius, Jahresber. d. Chem. 1867, 497.

Allylharnstoff [1]), $CO\begin{cases}NH_2\\NHC_3H_5\end{cases}$, bildet grosse farblose Krystalle, ist in Wasser, sowie in Alkohol löslich; er entsteht unter Wärmeentwickelung durch Behandlung von cyansaurem Allyl mit wässrigem Ammoniak und wird durch Eindunsten krystallisirt erhalten.

Diallylharnstoff (syn. Sinapolin), $CO\begin{cases}NHC_3H_5\\NHC_3H_5\end{cases}$, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, fettig anzufühlenden, bei 100° schmelzenden Blättchen, ist unter partieller Zersetzung sublimirbar und kann mit Wasserdämpfen destillirt werden; er ist in Alkohol und Aether ziemlich löslich. Der Diallylharnstoff ist zuerst [2]) durch Zersetzung des Senföls, $\left.\begin{matrix}CS\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N$, mit Bleioxydhydrat (oder Barytwasser) gewonnen worden. Zu seiner Darstellung [3]) digerirt man Senföl mit gut ausgewaschenem Bleioxydhydrat, von dem so lange zugesetzt wird, als Schwärzung (Bildung von Schwefelblei) zu beobachten ist; dann wird mit Wasser ausgekocht; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten Diallylharnstoff aus. Auch durch Erwärmen von cyansaurem Allyl [4]) mit Wasser oder mit ganz verdünnter Kalilauge wird Diallylharnstoff erhalten nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CO\end{matrix}\right\}N + H_2O = CO_2 + CO\begin{cases}NHC_3H_5\\NHC_3H_5\end{cases}.$$

Die Entstehung von Diallylharnstoff aus Senföl beruht jedenfalls auf der vorübergehenden Bildung von cyansaurem Allyl, welches durch Entschwefelung entsteht und dann weiter zersetzt wird.

Der Diallylharnstoff ist gegen Alkalien ziemlich beständig; er wird erst bei hoher Temperatur unter Entwickelung von Allylamin (S. 82) zersetzt; von concentrirten Säuren wird derselbe gelöst unter Bildung unbeständiger Salze. Durch Einwirkung von Salzsäuregas entsteht unter starker Wärmeentwicklung eine an trockner Luft beständige, durch Wasser zersetzbare Verbindung, $CO(NHC_3H_5)_2 . HCl$.

Aethylallylharnstoff [5]), $CO\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_3H_5\end{cases}$, wird durch Behandeln von cyansaurem Allyl mit Aethylamin in wässeriger Lösung durch directe Vereinigung beider, in farblosen Säulen gewonnen nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CO\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = CO\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_3H_5\end{cases}.$$

[1]) Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **102**, 299. [2]) Simon, das. **33**, 258. [3]) Will, das. **52**, 25. [4]) Cahours u. A. W. Hofmann, das. **102**, 300. [5]) Cahours u. A. W. Hofmann, das. S. 300.

Phenylharnstoff [1]), Carbanilamid, $CO\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Derselbe bildet weisse, bei 145⁰ schmelzende Nadeln, welche in heissem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich sind; er wird am zweckmässigsten durch Eindampfen einer Lösung äquivalenter Mengen cyansauren Kalis und salzsauren Anilins dargestellt; nachdem der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt ist, wird durch siedendes der Phenylharnstoff ausgezogen und umkrystallisirt. Derselbe entsteht ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf cyansaures Phenyl, $\left.\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, oder von Cyansäuredampf auf abgekühltes Anilin in Folge directer Vereinigung, sowie als Nebenproduct bei der Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf Anilin.

Der Phenylharnstoff bildet keine Verbindung mit Salpetersäure; beim Erhitzen für sich wird er zersetzt unter Bildung von Ammoniak, Cyanursäure und Diphenylharnstoff (s. unten).

Metanitrophenylharnstoff [2]), $CO\left\{\begin{matrix}NH(C_6H_4NO_2)\\NH_2\end{matrix}\right.$, bildet lange gelbe Nadeln, ist in heissem Wasser und Alkohol löslich; er entsteht durch die Einwirkung feuchten Chlorcyans auf in Aether gelöstes Metanitranilin (vergl. S. 156) nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + CNCl + H_2O = CO\left\{\begin{matrix}NH(C_6H_4NO_2)\\NH_2\end{matrix}\right. + HCl.$$

In dem Phenylamidoharnstoff [3]), $CO\left\{\begin{matrix}NC_6H_5(NH_2)\\NH_2\end{matrix}\right.$, ist das Wasserstoffatom des Anilids durch Amid vertreten. Diese Verbindung (von Fischer Phenylsemicarbazid genannt) entsteht durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf salzsaures Amidoanilin (vergl. S. 432); sie krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen. Alkalien oder Säuren zerlegen den Phenylamidoharnstoff in Kohlensäure, Ammoniak und Amidoanilin:

$$CO\left\{\begin{matrix}NC_6H_5(NH_2)\\NH_2\end{matrix}\right. + H_2O = CO_2 + H_3N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Dadurch, dass das Radical Phenyl zweimal in den Harnstoff substituirend eintritt, können zwei isomere Diphenylharnstoffe [4]) entstehen; der eine derselben ist schon lange bekannt:

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **53**, 57. **57**, 265. **70**, 130. **74**, 14.
[2]) A. W. Hofmann, das. **67**, 156. **70**, 137. [3]) Fischer, Berl. chem. Ges. **9**, 889.
[4]) Eine isomere Verbindung, das Diamidobenzophenon, $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}\right.$, ist früher fälschlich als Diphenylharnstoff aufgefasst worden (s. z. B. Gmelin's Handb. d. organ. Chem. 3. Bd., S. 129).

α-Diphenylharnstoff, Carbanilid, $CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$, bildet weisse seideglänzende Nadeln, ist in Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether ziemlich löslich. Der Schmelzpunkt ist von verschiedenen Forschern verschieden angegeben: 205° (A. W. Hofmann), 225° (Wilm und Wischin), 235° (Weith).

Zur Darstellung des α-Diphenylharnstoffs wird am zweckmässigsten nach Baeyer [1]) Harnstoff mit dem dreifachen Gewicht Anilin auf 150° bis 170° erhitzt; nach beendigter Ammoniakentwickelung wird das Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Auch aus Phenylharnstoff (s. oben) wird durch Erhitzen mit Anilin [2]) auf 180 bis 190° nahezu die berechnete Menge Carbanilid gewonnen.

Diphenylharnstoff bildet sich ferner neben salzsaurem Anilin durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Anilin nach der Gleichung:

$$COCl_2 + 4\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = CO(NHC_6H_5)_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl.$$

Derselbe entsteht auch durch directe Addition von Anilin zu Cyansäurephenyläther, sowie durch Zersetzung des letzteren mit Wasser. Diphenylharnstoff bildet sich ferner durch Entschwefelung des sogenannten Sulfocarbanilids, $CS(NHC_6H_5)_2$ (siehe dieses), mittelst alkoholischen Kalis oder Quecksilberoxyds.

Endlich seien noch folgende Entstehungsweisen des Diphenylharnstoffs erwähnt: aus Carbanilidsäureäther [3]), $CO\begin{cases}NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases}$, sowie aus Urethan, $CO\begin{cases}NH_2\\OC_2H_5\end{cases}$, durch Einwirkung von Anilin bei 160°, und aus Carbodiphenylimid [4]), $C(NC_6H_5)''_2$, durch Vereinigung mit den Elementen eines Molecüls Wasser: $C(NC_6H_5)''_2 + H_2O = CO(NHC_6H_5)_2$.

Der Diphenylharnstoff liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure und α-Triphenylguanidin (s. dieses) als Zersetzungsproducte. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht cyansaures Phenyl, indem ein Molecül Anilin austritt:

$$CO(NHC_6H_5)_2 = \left.\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Concentrirte Schwefelsäure bewirkt den Zerfall der Verbindung in Kohlensäure und Sulfanilsäure:

$$CO(NHC_6H_5)_2 + 2SO_2O_2H_2 = CO_2 + 2C_6H_4NH_2SO_2OH + H_2O.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **131**, 251. [2]) Weith, Berl. chem. Ges. **9**, 820. [3]) Wilm u. Wischin, Ann. Chem. Pharm. **147**, 157. [4]) Weith, Berl. chem. Ges. **7**, 12.

Der isomere β-Diphenylharnstoff [1]), $CO\begin{cases}NH_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases}$, bildet lange, bei 189° schmelzende Nadeln; er wird aus dem durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Diphenylamin (S. 190), welches in Chloroform gelöst ist, gewonnenen sogenannten Diphenylharnstoffchlorid, $ClCON(C_6H_5)_2$, dargestellt, und zwar durch kurzes Erwärmen desselben mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. Diese beiden Reactionen werden durch folgende Gleichungen erläutert:

I.

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N + COCl_2 = HCl + ClCON(C_6H_5)_2.$$

II.

$$ClCON(C_6H_5)_2 + 2H_3N = H_4NCl + CO\begin{cases}NH_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases}.$$

Durch starkes Erhitzen mit Ammoniak auf 150°, sowie durch Einwirkung von Kalihydrat, wird β-Diphenylharnstoff unter Bildung von Diphenylamin und Ammoniak zerlegt. — Bei der trocknen Destillation spaltet er sich in Cyansäure und Diphenylamin:

$$CO\begin{cases}NH_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases} = \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

In warmer concentrirter Schwefelsäure löst sich β-Diphenylharnstoff mit schön blauer Farbe (Reaction des Diphenylamins).

Aethylphenylharnstoff [2]), $CO\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$, ist in seinen Eigenschaften nicht näher beschrieben; er bildet sich durch Einwirkung von Anilin auf Cyansäureäther nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N = CO\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_6H_5\end{cases}.$$

Die hierbei entstehenden, wohlausgebildeten Krystalle schmelzen bei 99°.

Aethylphenylamidoharnstoff [3]) (von Fischer Aethylphenylsemicarbazid genannt), $CO\begin{cases}NC_2H_5H\\NC_6H_5(NH_2)\end{cases}$, gewonnen durch directe Vereinigung von Cyansäureäther mit Amidoanilin [4]),

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N = CO\begin{cases}NC_2H_5H\\NC_6H_5(NH_2)\end{cases}$$

krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen oder sechsseitigen Tafeln. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure bei 100° oder mit alkoholi-

[1]) Michler, Berl. chem. Ges. 9, 396. 715 (auch Wilm u. Girard, das. S. 448). [2]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 80, 349. [3]) Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 887. [4]) Vergl. S. 432.

scher Kalilauge zerfällt die Verbindung in Kohlensäure, Aethylamin und Amidoanilin.

Triphenylharnstoff [1]), $CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{cases}$. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 136° schmelzenden Nadeln; er wird durch Erhitzen des oben erwähnten Diphenylharnstoffchlorids mit Anilin auf 130° erhalten nach der Gleichung:

$$ClCON(C_6H_5)_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{cases}.$$

Wird das Product mit Anilin höher, auf 150°, erhitzt, so wird der Triphenylharnstoff zersetzt, indem Diphenylamin abgespalten wird. Durch Erhitzen desselben mit Kalihydrat wird Diphenylamin und Anilin neben kohlensaurem Kali gebildet. Bei der trocknen Destillation zerfällt Triphenylharnstoff in cyansaures Phenyl und Diphenylamin nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{cases} = \left.\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Tetraphenylharnstoff [2]), $CO\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases}$, bildet gelblich weisse, bei 183° schmelzende Krystalle; er wird dargestellt durch Erhitzen von Diphenylharnstoffchlorid (s. vor. S.) mit Diphenylamin auf 200 bis 220°. Das Product wird mit Chloroform behandelt, dann in die Lösung Salzsäuregas geleitet, vom salzsauren Diphenylamin abfiltrirt, und durch Verdunsten des Chloroforms der Tetraphenylharnstoff gewonnen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 250° wird derselbe vollständig zerlegt in Diphenylamin und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + H_2O = CO_2 + 2\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

α-Diphenyldiäthylharnstoff [3]), $CO\begin{cases}NC_6H_5C_2H_5\\NC_6H_5C_2H_5\end{cases}$, wird aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 79° erhalten; er entsteht durch Einwirkung von Aethylanilin auf die Verbindung, $ClCON\begin{cases}C_6H_5\\C_2H_5\end{cases}$, welche durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Aethylanilin dargestellt wird.

Der isomere β-Diphenyldiäthylharnstoff, $CO\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases}$, bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 54°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; er wird gewonnen durch Einwirkung von Diäthylamin auf Diphenylharnstoffchlorid:

[1]) Michler, Berl. chem. Ges. 9, 398 u. 715. [2]) Michler, das. S. 710. [3]) Michler, das. S. 712.

$$2 \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\} N + ClCON(C_6H_5)_2 = CO \left\{\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\} NCl.$$

Alle die Harnstoffabkömmlinge, welche das Radical des Diphenylamins, $N(C_6H_5)_2$, enthalten, lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief blauer Farbe.

Orthoditolylharnstoff [1]) (Dipseudotolylharnstoff),

$$CO \left\{\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\NHC_6H_4CH_3\end{matrix}\right.,$$

wird durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Orthotoluidin (S. 214) neben der salzsauren Verbindung des letzteren gewonnen und kann auch durch Erhitzen von Harnstoff mit Orthotoluidin dargestellt werden; er krystallisirt in schönen weissen Nadeln.

Paraditolylharnstoff [2]), isomer der obigen Verbindung, bildet verfilzte, bei 256° schmelzende Nadeln, wird am besten durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Paratoluidin, welches in Chloroform gelöst ist, gewonnen. — Paratolyldiphenylharnstoff, $CO \left\{\begin{matrix}NHC_7H_7\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}\right.$, dargestellt durch kurzes Erhitzen (auf 130°) von Paratoluidin mit Diphenylharnstoffchlorid, $ClCON(C_6H_5)_2$, krystallisirt in weissen, bei 130° schmelzenden Nadeln.

Benzylharnstoff [3]), $CO\left\{\begin{matrix}NH(C_6H_5CH_2)\\NH_2\end{matrix}\right.$, bildet weisse, in kaltem Wasser fast unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 144°. Zu seiner Darstellung wird eine wässerige Lösung von salzsaurem Benzylamin (vergl. S. 277) und cyansaurem Kali gekocht, die beim Erkalten ausgeschiedene Verbindung aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sehr leicht wird Benzylharnstoff durch Behandeln von cyansaurem Benzyl mit alkoholischem Ammoniak gewonnen:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\CO\end{matrix}\right\} N + NH_3 = CO \left\{\begin{matrix}NHC_7H_7\\NH_2\end{matrix}\right..$$

α-Dibenzylharnstoff [4]), $CO \left\{\begin{matrix}NHC_7H_7\\NHC_7H_7\end{matrix}\right.$, bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 167°; er entsteht durch Zersetzung des cyansauren Benzyls mit Wasser bei 100° im geschlossenen Rohr unter Bildung von Kohlensäure, ferner durch Erhitzen des Monobenzylharnstoffs neben Harnstoff im Sinne folgender Gleichungen:

[1]) Girard, Berl. chem. Ges. 6, 444. [2]) Michler, Berl. chem. Ges. 9, 713. [3]) Cannizaro, Berl. chem. Ges. 4, 412. Paterno und Spica, das. 9, 81. Letts, das. 5, 91. [4]) Cannizaro, das. 4, 412. Paterno u. Spica, das. 9, 81. Letts, das. 5, 91.

I.

$$2\left.\begin{matrix}C_7H_7\\CO\end{matrix}\right\}N + H_2O = CO_2 + CO\left\{\begin{matrix}NHC_7H_7\\NHC_7H_7\end{matrix}\right..$$

II.

$$2CO\left\{\begin{matrix}NHC_7H_7\\NH_2\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO\left\{\begin{matrix}NHC_7H_7\\NHC_7H_7\end{matrix}\right..$$

Der nach Gleichung II. entstehende Harnstoff wird weiter zersetzt.

β-Dibenzylharnstoff, $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\N(C_7H_7)_2\end{matrix}\right.$, durch Erhitzen einer Lösung von salzsaurem Dibenzylamin (S. 282) und cyansaurem Kali dargestellt, krystallisirt in dicken, bei 124° schmelzenden Prismen.

Xylylharnstoff[1]), $CO\left\{\begin{matrix}NHC_8H_9\\NH_2\end{matrix}\right.$, bildet weisse, bei 186° schmelzende Nadeln; er wird durch Erhitzen der Lösung von schwefelsaurem Xylidin (S. 239) und cyansaurem Kali gebildet und nach dem Erkalten ausgeschieden. Dixylharnstoff, $CO(NHC_8H_9)_2$, durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Xylidin erhalten, bildet sublimirbare, bei 250° noch nicht schmelzende Nadeln.

Naphtylharnstoff[2]), $CO\left\{\begin{matrix}NHC_{10}H_7\\NH_2\end{matrix}\right.$, krystallisirt in schwach gelblichen glänzenden Blättchen, ist kaum in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich; er wird durch Einleiten von Cyansäuredampf in die Lösung von α-Naphtylamin in absolutem Aether dargestellt:

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N = CO\left\{\begin{matrix}NHC_{10}H_7\\NH_2\end{matrix}\right..$$

Dinaphtylharnstoff[3]), $CO(NHC_{10}H_7)_2$, bildet feine seidenartige Krystalle, ist unlöslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol löslich; er wird durch Kochen von Dinaphtylsulfoharnstoff (s. weiter unten) mit alkoholischer Kalilauge oder auch bei der trocknen Destillation des Dinaphtyloxamids (s. Oxamid) gewonnen, welches unter Verlust von Kohlenoxyd in Dinaphtylharnstoff übergeht:

$$\begin{matrix}CONHC_{10}H_7\\CONHC_{10}H_7\end{matrix} = CO + CO(NHC_{10}H_7)_2.$$

Harnstoffderivate mit zweiwerthigen Alkoholradicalen.

Die wenigen hier abzuhandelnden Abkömmlinge des Harnstoffs entstehen dadurch, dass in zwei Molecülen des letzteren zwei Wasserstoff-

1) Genz, Berl. chem. Ges. **3**, 226. 2) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **101**, 299. 3) Delbos, Ann. Chem. Pharm. **64**, 370.

atome durch ein zweiwerthiges Radical ersetzt werden; dieses bewirkt also den Zusammenhalt der beiden Molecüle. Man hat diese Verbindungen wohl auch „mehratomige Harnstoffe" genannt (Volhard).

Aethylenharnstoff [1]), $\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt aus Wasser in sternförmig vereinigten Nadeln, aus Alkohol in Prismen, ist in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol schwer, in Aether nicht löslich, schmilzt bei 192°.

Der Aethylenharnstoff wird dargestellt durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Aethylendiamin (s. S. 93) mit cyansaurem Silber; nach raschem Filtriren des entstandenen Chlorsilbers und Eindunsten des Filtrats werden die anschiessenden Krystalle mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

Wässerige Alkalien sind auf den Aethylenharnstoff ohne Einwirkung, durch schmelzende wird Ammoniak und Aethylendiamin entwickelt. Die basischen Eigenschaften des Aethylenharnstoffs sind sehr schwach; verdünnte, sowie concentrirte Säuren lösen denselben, ohne Salze zu bilden; Salzsäuregas wird zwar stark absorbirt, aber beim Erwärmen wieder abgegeben. Dass jedoch eine salzsaure Verbindung besteht, ergiebt sich aus der normalen Zusammensetzung der Doppelsalze mit Platinchlorid und Goldchlorid; ersteres krystallisirt in dunkelgelben Prismen, letzteres in goldgelben Schuppen.

Von Derivaten des Aethylenharnstoffs sind zwei einander isomere Diäthyläthylenharnstoffe [2]) (α und β) dargestellt.

α-Diäthyläthylenharnstoff, $\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2$, bildet farblose abgeplattete Nadeln, ist leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich; bei 124° schmilzt er unter partieller Zersetzung. Derselbe wird durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf die wässrige Lösung von bromwasserstoffsaurem Diäthyläthylendiamin (vergl. S. 95) erhalten; der syrupartige Rückstand des Filtrats wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Der α-Diäthyläthylenharnstoff wird erst durch schmelzendes Kalihydrat unter Bildung von Ammoniak, Diäthyläthylendiamin und Kohlensäure zersetzt, während schon Kochen mit verdünnter Salzsäure den analogen Zerfall bewirkt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2 + 2\,H_2O = 2\,NH_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2 + 2\,CO_2.$$

[1]) Volhard, Ann. Chem. Pharm. **119**, 348. [2]) Volhard, das. S. 356.

Die basischen Eigenschaften der obigen Verbindung sind sehr gering. Das Platinchloriddoppelsalz besteht, ist jedoch wenig stabil.

β-Diäthyläthylenharnstoff[1], $\left.\begin{matrix}(CONHC_2H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, verhält sich in jeder Hinsicht anders, als die isomere Verbindung; er bildet weisse verfilzte Nadeln, welche bei 201° ohne Zersetzung schmelzen und bei 185° wieder erstarren; er ist in Wasser, sowie in Alkohol schwerer löslich, als der isomere. Zu seiner Darstellung lässt man cyansaures Aethyl tropfenweise zu Aethylendiamin treten; die resultirende Krystallmasse wird aus Wasser umkrystallisirt. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}CO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\ H_4\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}(CONHC_2H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Der β-Diäthyläthylenharnstoff bildet keine Salze, auch nicht Doppelverbindungen mit Platinchlorid etc. Gegen Salzsäure ist er vollkommen beständig, während schmelzendes Kalihydrat ihn unter Bildung von Aethylamin und Aethylendiamin zersetzt. Aus dieser Reaction, sowie aus seiner Entstehungsweise, ergiebt sich die oben angenommene rationelle Formel.

Harnstoffderivate mit zweiwerthigen Aldehydradicalen von mehr oder weniger complicirter Constitution entstehen durch Vereinigung von zwei oder mehr Molecülen Harnstoff mit einem oder mehreren Molecülen eines Aldehyds unter Austritt von Wasser. Durch Behandlung mit siedendem Wasser zerfallen diese von Schiff[2] „condensirte Harnstoffe“ genannten Verbindungen rückwärts unter Aufnahme von Wasser in Harnstoff und den betreffenden Aldehyd. Eine eingehende Beschreibung dieser meist amorphen Körper kann unterbleiben.

Wie aus Aethylendiamin, so können aus den Phenylendiaminen und ihren Homologen leicht Harnstoffe mit den Radicalen Phenylen, Toluylen etc. dargestellt werden, jedoch sind diese Verbindungen nur unvollständig untersucht.

Ein Phenylenharnstoff[3], $\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ C_6H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, wird durch Kochen der Lösung von cyansaurem Kali und salzsaurem (Meta-?) Phenylendiamin gewonnen; er bildet sublimirbare, in Wasser sehr schwer, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Nadeln, welche über 300° schmelzen.

[1]) Volhard, Ann. Chem. Pharm. **119**, 357. [2]) Jahresber. d. Chem. 1867, 498 u. 1868, 691. [3]) Warder, Berl. chem. Ges. **8**, 1180.

Toluylenharnstoff [1]), $\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ C_7H_6\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt aus siedendem Wasser in glimmerartigen Schuppen, welche bei 220⁰ schmelzen, in Wasser schwer, in Alkohol kaum löslich sind. Er wird dargestellt durch Kochen einer Lösung von schwefelsaurem α-Toluylendiamin (S. 259) und cyansaurem Kali oder durch Einwirkung von Ammoniak auf cyansaures Toluylen, welche sich direct vereinigen nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(CO)_2\\ (C_7H_6)''\end{matrix}\right\} N_2 + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ C_7H_6\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$$

Harnstoffderivate mit Säureradicalen.

Die hier zu beschreibenden Verbindungen bilden sich am leichtesten bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Harnstoff unter Entweichen von Salzsäure, jedoch auch durch Erhitzen des Harnstoffs mit Säurehydraten oder Säureanhydriden unter Austritt von Wasser.

Formylharnstoff [2]), $CO\left\{\begin{matrix}NH(HCO)\\ NH_2\end{matrix}\right.$, bildet kleine, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 159⁰; mit heissem Wasser zerfällt er in Ameisensäure und Harnstoff. Der Formylharnstoff wird durch Erhitzen von trocknem Harnstoff mit Ameisensäurehydrat dargestellt; zuerst wird im Wasserbad, dann stärker bis zu beginnender Gasentwickelung erwärmt; der Krystallbrei wird mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, sodann aus Wasser umkrystallisirt. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$CO(NH_2)_2 + HCOOH = H_2O + CO\left\{\begin{matrix}NH(HCO)\\ NH_2\end{matrix}\right. .$$

Beim Erhitzen des Formylharnstoffs über seinen Schmelzpunkt entweicht Ammoniak und Blausäure, während im Rückstande Cyanursäure neben Kohle enthalten ist. Durch Alkalien zerfällt derselbe sehr leicht unter Bildung von Ammoniak, ameisensaurem und kohlensaurem Salz.

Acetylharnstoff [3]) (Acetureïd), $CO\left\{\begin{matrix}NH(CH_3CO)\\ NH_2\end{matrix}\right.$, krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen seideglänzenden Nadeln, aus Wasser in sternförmig gruppirten Prismen, welche bei 200⁰ schmelzen und zugleich

[1]) Strauss, Ann. Chem. Pharm. **148**, 157. Lussy, Berl. chem. Ges. **8**, 292. [2]) Geuther, Scheitz u. Marsh, Jahresber. d. Chem. 1868, 687. [3]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. **92**, 403.

sublimiren; er ist in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Der Acetylharnstoff wird durch kurzes Erhitzen von Chloracetyl mit trocknem Harnstoff auf 120° dargestellt; die Krystallmasse wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Auch durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und nachherigen Zusatz von Wasser kann Acetylharnstoff dargestellt werden. Durch Alkalien wird derselbe unter Bildung von Ammoniak, essig- und kohlensaurem Salz zersetzt.

Monochloracetylharnstoff[1], $CO \begin{cases} NH(CH_2ClCO) \\ NH_2 \end{cases}$, bildet feine, bei 160° unter partieller Zersetzung sublimirende Nadeln, ist schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich; er entsteht unter Wärmeentwickelung durch Einwirkung von Monochloracetylchlorid, $CH_2ClCOCl$, auf Harnstoff. Durch nascirenden Wasserstoff wird Acetylharnstoff gebildet.

Trichloracetylharnstoff[2], $CO \begin{cases} NH(CCl_3CO) \\ NH_2 \end{cases}$, krystallisirt aus Alkohol in weissen seideglänzenden Nadeln, welche sublimirbar sind; er wird durch Einwirkung von Trichloracetylchlorid, CCl_3COCl, auf Harnstoff, sowie durch Erhitzen von trichloressigsaurem Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen.

Monobromacetylharnstoff[3], $CO \begin{cases} NH(CH_2BrCO) \\ NH_2 \end{cases}$, welcher durch Zusammenbringen von Harnstoff (3 Thln.) mit Monobromacetylchlorid, $CH_2BrCOCl$ (5 Thln.), dargestellt wird, bildet Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem unter Zersetzung löslich sind. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entsteht Hydantoïn, durch wässriges Hydantoïnsäure (vergl. dies Lehrb. III. 2. S. 535).

Tribromacetylharnstoff, $CO \begin{cases} NH(CBr_3CO) \\ NH_2 \end{cases}$, dessen Eigenschaften und Reactionen schon beschrieben sind (dies Lehrb. III. 2, 521), ist ein Product der Einwirkung von Brom auf Dibrombarbitursäure, entsteht auch aus letzterer durch Behandeln mit Barytwasser neben monobrombarbitur- und kohlensaurem Baryt.

Butyrylharnstoff[4], $CO \begin{cases} NH(C_3H_7CO) \\ NH_2 \end{cases}$, krystallisirt aus Wasser in kleinen Schuppen, aus Alkohol in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 176°; er wird dargestellt durch Erwärmen von Harnstoff mit dem Chlorid der Gährungsbuttersäure, $(CH_2C_2H_5)COCl$.

[1] Tomasi, Compt. rend, 76, 640. [2] Tomasi u. Meldola, Berl. chem. Ges. 7, 365; auch Clermont, daselbst S. 594. [3] Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 130, 156. [4] Zinin, daselbst 92, 406 u. Moldenhauer, daselbst 94, 100.

Valerylharnstoff[1], $CO \begin{cases} NH(C_4H_9CO) \\ NH_2 \end{cases}$, bildet weiche glänzende Krystalle, schmilzt bei 191°, sublimirt, höher erhitzt, in Blättchen, ist in kaltem Wasser, auch in Alkohol schwer löslich; er wird durch Erwärmen von Harnstoff mit dem Chlorid der Isovaleriansäure, $CH_2CH(CH_3)_2COCl$, gewonnen.

Benzoylharnstoff[2], $CO \begin{cases} NH(C_6H_5CO) \\ NH_2 \end{cases}$, wird durch Erhitzen von Harnstoff mit Benzoylchlorid oder mit Benzoësäureanhydrid auf 140 bis 150° erhalten; nach dem Erkalten wird die Masse mit absolutem Alkohol behandelt; aus dem Rückstand, welcher neben Benzoylharnstoff Cyanursäure enthält, wird letztere durch Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Wasser entfernt. Der Benzoylharnstoff bildet farblose flache Nadeln, ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol ziemlich löslich.

Metanitrobenzoylharnstoff[3], $CO \begin{cases} NH(C_6H_4NO_2CO) \\ NH_2 \end{cases}$, durch Einwirkung von Metanitrobenzoylchlorid auf Harnstoff dargestellt, bildet weisse, in Wasser, sowie in Alkohol schwer lösliche, zarte rhombische Blättchen. Durch Kochen mit überschüssigem wässrigen Schwefelammonium geht derselbe in

Metamidobenzoylharnstoff, $CO \begin{cases} NH(C_6H_4NH_2CO) \\ NH_2 \end{cases}$, über, welcher aus heissem Wasser in feinen glänzenden Nadeln krystallisirt; er ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich löslich. Als schwache einsäurige Base verbindet er sich mit Salzsäure zu einem schwerlöslichen, in feinen Nadeln krystallisirenden Salze. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure geht der Metamidobenzoylharnstoff unter Aufnahme der Elemente eines Molecüls Wasser in Harnstoff und Metamidobenzoësäure über. Durch diese Reaction ist derselbe bestimmt von dem isomeren Benzoglycocyamin (s. weiter unten: Guanidinderivate) unterschieden. Dagegen verhalten sich beide Verbindungen gleich gegen Barytwasser, indem sie schliesslich in Amidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden.

Dibenzoylharnstoff[4], $CO \begin{cases} NH(C_6H_5CO) \\ NH(C_6H_5CO) \end{cases}$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 210°, ist in Wasser, selbst in kochendem, unlöslich. Derselbe entsteht durch Erhitzen von kohlensaurem Guanidin (s. dieses) mit Benzoësäureanhydrid nach der Gleichung:

$$\underbrace{CH_5N_3}_{\text{Guanidin}} + \left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\} O = NH_3 + CO \begin{cases} NH(C_6H_5CO) \\ NH(C_6H_5CO) \end{cases}.$$

[1] Moldenhauer, Ann. Chem. Pharm. 94, 102. [2] Zinin, Bull. Petersburg. Acad. 12, 281. [3] Griess, Berl. chem. Ges. 8, 222. [4] Schmidt, Journ. pr. Chem. [2], 5, 61 u. Creath, Berl. chem. Ges. 7, 1739.

Auch bildet sich derselbe noch durch die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzamid (vergl. S. 478) bei 160⁰ nach der Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)\\ H_2\end{matrix}\right\} N + COCl_2 = 2\,HCl + CO \left\{\begin{matrix}NH(C_6H_5CO)\\ NH(C_6H_5CO)\end{matrix}\right.$$

β-Naphtoylharnstoff[1], $CO\left\{\begin{matrix}NH(C_{10}H_7CO)\\ NH_2\end{matrix}\right.$, bildet mikroskopische, bei 215⁰ schmelzende Nadeln; er wird dargestellt durch Einwirkung des Chlorids der β-Naphtoësäure, $C_{10}H_7COCl$, auf trocknen Harnstoff.

Biuret, $\left.\begin{matrix}CONH_2\\ CONH_2\\ H\end{matrix}\right\} N.$

Dasselbe ist Ammoniak, welches zweimal das Radical der Carbaminsäure an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff enthält. Das Biuret krystallisirt aus Alkohol wasserfrei in länglichen Blättchen, aus heissem Wasser mit einem Molecül Krystallwasser in langen Nadeln, ist sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Zu seiner Darstellung erhitzt man nach Wiedemann[2] Harnstoff längere Zeit auf 150 bis 170⁰; unter Ammoniakentwickelung entsteht Biuret neben Cyanursäure; man prüft nach A. W. Hofmann[3], ob sich eine Probe der Schmelze nicht mehr vollständig in Wasser löst, und unterbricht in diesem Falle das Erhitzen. Aus dem Rückstande wird das Biuret durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser, schliesslich aus verdünntem Ammoniak, rein erhalten; oder man entfernt die mit dem Biuret gelöste Cyanursäure durch essigsaures Blei und zersetzt letzteres durch Schwefelwasserstoff; aus dem Filtrat wird das Biuret durch Eindunsten gewonnen. Auch durch Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff auf 150⁰ kann Biuret dargestellt werden; von der Cyanursäure, sowie von dem salpetersauren Ammon ist es leicht zu trennen. Die Bildung aus Harnstoff wird erläutert durch die Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix}CONH_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}CONH_2\\ CONH_2\\ H\end{matrix}\right\} N + NH_3.$$

Das Biuret entsteht ferner durch Erhitzen von Allophansäureäther[4] mit wässrigem Ammoniak auf 100⁰ im geschlossenen Rohr:

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\ COOC_2H_5\\ H\end{matrix}\right\} N + H_3N = C_2H_5OH + \left.\begin{matrix}CONH_2\\ CONH_2\\ H\end{matrix}\right\} N.$$

[1] Vieth, Ann. Chem. Pharm. **180**, 322. [2] Wiedemann, daselbst **68**, 324. [3] Berl. chem. Ges. **4**, 262. [4] A. W. Hofmann, daselbst **4**, 262; s. auch Huppert u. Dogiel, daselbst **4**, 475.

Nach dieser Reaction lässt sich das Biuret als Amid der für sich unbekannten Allophansäure betrachten.

Interessant ist die Bildung des Biurets aus Tribromacetylharnstoff (S. 529) durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak [1]). Zuerst löst sich derselbe, dann trübt sich die Lösung unter Abscheidung von Bromoform; beim Eindunsten der ammoniakalischen Flüssigkeit wird das Biuret, welches von Baeyer wegen einiger Verschiedenheiten als Isobiuret aufgefasst wurde, in Krystallen erhalten. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NH(CBr_3CO)\\NH_2\end{cases} + H_3N = \underbrace{CBr_3H}_{\text{Bromoform}} + \left.\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Neben Biuret entstehen immer geringe Mengen Harnstoff, welcher durch die gleichzeitige Einwirkung des Wassers auf Tribromacetylharnstoff gebildet wird nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NH(CBr_3CO)\\NH_2\end{cases} + H_2O = \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + CO_2 + CBr_3H.$$

Endlich ist die Entstehung des Biurets aus der von Hallwachs [2]) entdeckten Amidodicyansäure, $C_2H_3N_3O$, deren Barytsalz durch Kochen von Dicyandiamid mit Barythydrat entsteht, beobachtet worden [3]). Dieselbe geht beim Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure auf 60 bis 70° unter Aufnahme der Elemente von einem Molecül Wasser in Biuret über nach der Gleichung:

$$C_2H_3N_3O + H_2O = \left.\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Das Biuret besitzt die Eigenschaften einer sehr schwachen Base; Salzsäuregas wird zwar bei 100° in dem Maasse aufgenommen, dass zwei Molecülen Biuret 1 Mol. Salzsäure entspricht, jedoch wird letztere durch Wasser vollkommen dem Biuret entzogen. Wird dieses bei 160° bis 170° im Salzsäuregas erhitzt [4]), so entweicht Wasser und Kohlensäure, während eine blasige Masse zurückbleibt, welche aus Guanidin, Cyanursäure und cyanursaurem Harnstoff besteht; die Bildung des ersteren findet ihre Erklärung durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\H\end{matrix}\right\} N = CO_2 + \underbrace{CH_5N_3}_{\text{Guanidin}}.$$

In kalter concentrirter Schwefelsäure, auch mässig concentrirter Salpetersäure ist Biuret ohne Zersetzung löslich; durch Einwirkung

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **130**, 154. [2]) Daselbst **153**, 293. [3]) Baumann, Berl. chem. Ges. **8**, 709. [4]) Finckh, Ann. Chem. Pharm. **124**, 331.

rauchender Salpetersäure zerfällt es unter Bildung von Cyanursäure und salpetersaurem Harnstoff. Durch Kochen mit Barytwasser wird neben Ammoniak und kohlensaurem Baryt Harnstoff gebildet, welcher partiell weiter zersetzt wird:

$$\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\H\end{matrix}\right\} N + H_2O = NH_3 + CO_2 + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Charakteristisch für Biuret ist sein Verhalten zu einer Kupfersalzlösung, in welcher es nach Zusatz von Kalilauge eine eigenthümlich rothe Färbung erzeugt; beim Eindampfen werden rothe Krystalle von unbekannter Zusammensetzung erhalten. Durch Vermischen der wässrigen Biuretlösung mit salpetersaurem Silber und Zusatz von wenig Ammoniak entsteht ein weisser, leicht sich schwärzender Niederschlag von Diargentbiuret, $C_2H_3Ag_2O_2N_3$ (?), aus welchem durch Schwefelwasserstoff Biuret regenerirt wird.

Substitutionproducte des Biurets.

Als Hydroxylbiuret[1], $\left.\begin{matrix}CONHOH\\CONHOH\\H\end{matrix}\right\} N$, ist ein, bei der Darstellung des Hydroxylharnstoffs (S. 513) auftretendes, Nebenproduct beschrieben worden; dasselbe krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen, schmilzt unter Zersetzung bei 134°, ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Die Entstehung des Hydroxylbiurets aus Cyansäure und Hydroxylamin wird erläutert durch die Gleichung:

$$2\,CONH + \left.\begin{matrix}H_2\\HO\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}(CONHOH)_2\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Jedoch kann die Verbindung auch aus 2 Mol. Hydroxylharnstoff unter Austritt eines Moleculs Hydroxylamin gebildet sein:

$$2\left.\begin{matrix}CONHOH\\H_2\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}H_2\\HO\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}(CONHOH)_2\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure wird das Hydroxylbiuret in Hydroxylharnstoff umgewandelt.

Triäthylbiuret[2], $C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2$, entsteht als Nebenproduct bei der Zersetzung des Cyanursäure-Aethyläthers mit Alkalien oder mit Barythydrat unter Austritt von Kohlensäure:

$$\left.\begin{matrix}(CO)_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\} N_3 + H_2O = CO_2 + C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2.$$

[1]) Dresler u. Stein, Ann. Chem. Pharm. **150**, 248. [2]) Habich u. Limpricht, daselbst **105**, 395 und A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1861, 514.

Das Triäthylbiuret wird als unkrystallisirbarer, in Wasser schwer löslicher Syrup erhalten. Bei der trocknen Destillation zerfällt es in α-Diäthylharnstoff und Cyansäureäther nach der Gleichung:

$$C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2 = CO(NHC_2H_5)_2 + \left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\} N.$$

Tripropylbiuret[1] (?), $C_2H_2(C_3H_7)_3N_3O_2$, wird als krystallinisch erstarrendes Destillat gewonnen, wenn ein Gemenge von propylätherschwefelsaurem Kali und cyansaurem Kali erhitzt wird; gleichzeitig wird Propylen gebildet. Ein näherer Einblick in diese Reaction ist bis jetzt nicht möglich.

Genauere Untersuchungen liegen vor über einige phenylhaltige Abkömmlinge des Biurets, und zwar sind zwei isomere Diphenyl- und zwei Triphenylbiurete dargestellt.

α-Diphenylbiuret[2], $C_2H_3(C_6H_5)_2N_3O_2 = \left.\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CONH_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N$ (?), krystallisirt in verfilzten, bei 210° schmelzenden Nadeln, ist in Alkohol sehr schwer löslich; es entsteht leicht durch Erhitzen von Biuret oder Allophansäureäther mit Anilin bei 180° im Sinne folgender Gleichungen:

I.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\H\end{matrix}\right\} N + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = 2NH_3 + C_2H_3(C_6H_5)_2N_3O_2.$$

II.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\\H\end{matrix}\right\} N + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = NH_3 + C_2H_5OH + C_2H_3(C_6H_5)_2N_3O_2.$$

Im Salzsäuregasstrom erhitzt liefert α-Diphenylbiuret Anilin und Cyansäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N$, als Zersetzungsproducte.

β-Diphenylbiuret[3], wahrscheinlich $\left.\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\\H\end{matrix}\right\} N$, bildet Prismen vom Schmelzpunkt 165°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich; es entsteht leicht durch Behandeln des von Hofmann entdeckten Dicyansäure-Phenyläthers mit alkoholischem Ammoniak nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(CO)_2''\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2 + H_3N = C_2H_3(C_6H_5)_2N_3O_2.$$

[1] Römer, Berl. chem. Ges. 6, 785. [2] A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 265. [3] A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 250.

Die oben aufgestellte Constitutionsformel wird wahrscheinlich gemacht durch die Zersetzung; welche das β-Diphenylbiuret beim Erhitzen im Salzsäuregasstrom erleidet: es zerfällt in Ammoniak und cyansaures Phenyl:

$$\left.\begin{matrix}(CONHC_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\} N + HCl = H_4NCl + 2 \left.\begin{matrix}CO\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N.$$

α-Triphenylbiuret[1], $C_2H_2(C_6H_5)_3N_3O_2$, wird, analog dem β-Diphenylbiuret, durch Einwirkung von Anilin auf Dicyansäurephenyläther in Prismen vom Schmelzpunkt 147° gewonnen:

$$\left.\begin{matrix}(CO)_2\\ (C_6H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\} N = C_2H_2(C_6H_5)_3N_3O_2.$$

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Anilin entsteht α-Diphenylharnstoff (S. 521).

β-Triphenylbiuret[2], $C_2H_2(C_6H_5)_3N_3O_2$, isomer der vorigen Verbindung, entsteht durch eine complicirte Reaction beim Erhitzen von Carbanilidsäureäther, $CO \left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\ OC_2H_5\end{matrix}\right.$, auf 210°. Drei Molecüle desselben zerfallen unter Bildung von Kohlensäure, Aethyläther und Alkohol in β-Triphenylbiuret:

$$3\,CO \left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\ OC_2H_5\end{matrix}\right. = CO_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O + C_2H_5OH + C_2H_2(C_6H_5)_3N_3O_2.$$

Das β-Triphenylbiuret wird durch etwas stärkeres Erhitzen weiter in α-Diphenylharnstoff und cyansaures Phenyl zerlegt:

$$C_2H_2(C_6H_5)_3N_3O_2 = CO(NHC_6H_5)_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CO\end{matrix}\right\} N.$$

Diese Zersetzungsproducte finden sich daher immer neben dem β-Triphenylbiuret. Dasselbe bildet undeutliche, bei 105° schmelzende Krystalle.

Ueber die chemische Constitution des Harnstoffs.

Die Formel des Harnstoffs, $\left.\begin{matrix}CONH_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N$, welche bei dessen Beschreibung angewendet ist, spricht aus, dass Harnstoff Carbaminsäureamid ist, also ein Ammoniak, in welchem ein Wasserstoffatom durch das Radical der Carbaminsäure ersetzt ist.

Die Fähigkeit des Harnstoffs, als einsäurige Base sich mit Säuren zu Salzen zu vereinigen, kann als Argument für diese Betrachtungs-

[1] A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 250. [2] H. Schiff, daselbst 3, 651.

weise benutzt werden. In der That weist die Einsäurigkeit darauf hin, dass das eine Stickstoffatom eine andere Function ausübe, als das andere. Die obige Formel soll eine derartige Verschiedenheit andeuten. — Auch einige Bildungsweisen des Harnstoffs sind mit dieser Ansicht gut vereinbar, so seine Entstehung aus Cyanamid und aus Carbaminsäureäther (vergl. S. 506 u. 507).

Ferner lässt sich die Entstehung des Biurets, welches zweifelsohne Dicarbaminamid, $\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\H\end{matrix}\right\}N$, ist (vergl. S. 531), einfach mit Hülfe jener Vorstellungsweise erklären. — Dieselbe würde eine kräftige Stütze erhalten, wenn es gelänge, zwei isomere Monomethyl- oder Monoäthyl-Harnstoffe zu gewinnen. Die Vermuthung liegt nahe, dass der eine Aethylharnstoff aus Cyansäure und Aethylamin, der andere aus Cyansäure-Aethyl und Ammoniak entstehen werde; jedoch sind bis jetzt Verschiedenheiten der so dargestellten Substitutionsproducte mit Sicherheit nicht nachgewiesen (vergl. S. 516). Uebrigens dürfen die Versuche über diese Frage als noch nicht abgeschlossen betrachtet werden; die Verschiedenheiten der beiden Aethylharnstoffe sind vielleicht so gering, dass sie der Beobachtung entgangen sein können.

Wegen der in dieser Frage herrschenden Unsicherheit ist vorgezogen, bei der Beschreibung der Substitutionsproducte des Harnstoffs, sowie des Sulfoharnstoffs, die vereinfachte Formel $CO(NH_2)_2$, resp. $CS(NH_2)_2$, anzuwenden.

Sulfoharnstoff und seine Abkömmlinge.

Sulfoharnstoff; Schwefel- oder Thioharnstoff, Sulfocarbamid.

$$\text{Zusammensetzung: } CH_4SN_2 = \left.\begin{matrix} CSNH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Die letzte Formel spricht aus, dass Sulfoharnstoff Harnstoff ist, in welchem das Sauerstoffatom durch Schwefel substituirt ist.

Während Abkömmlinge des Sulfoharnstoffs (s. weiter unten), z. B. das Thiosinnamin, Sulfocarbanilid u. a. schon seit Jahrzehnten bekannt waren, ist die Darstellung des Sulfoharnstoffs selbst erst im Jahre 1868 gelungen [1]); seitdem ist derselbe mehrfach Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen.

Der Sulfoharnstoff krystallisirt in kurzen rhombischen Prismen, wenn nicht ganz rein, in langen seideglänzenden Nadeln; er ist in Wasser ziemlich leicht (1 Thl. braucht 11 Thle. kalten Wassers), in Alkohol weniger, in Aether schwer löslich, schmilzt bei 149°.

Darstellung: Während das cyansaure Ammoniak sich in wässriger Lösung sofort in Harnstoff umwandelt (s. S. 504), zeigt das entsprechende Rhodanammonium, $CNSNH_4$, eine weit grössere Stabilität; erst beim Schmelzen und bei Temperaturen zwischen 130° und 170° findet eine partielle Umlagerung in den isomeren Sulfoharnstoff statt. Nach Reynolds wird trocknes Rhodanammonium zwei Stunden lang bei 170° im Schmelzen erhalten, sodann die auf 100° abgekühlte Masse mit dem gleichen Gewicht Wasser von 80° gelöst und schnell filtrirt; die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle müssen öfter aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt werden. Nach Volhard [2]) ist die Temperatur 170° zu hoch; es ist zweckmässiger, die Schmelze etwa 9 Stunden lang bei 135 bis 145° zu erhalten; man gewinnt dann 22 Proc. des angewandten

1) Reynolds, Ann. Chem. Pharm. **150**, 225. 2) Berl. chem. Ges. **7**, 92.

Rhodanammoniums an Sulfoharnstoff. Wird höher erhitzt, so treten complicirtere Zersetzungsproducte auf, namentlich das Rhodanguanidin (s. weiter unten: Guanidin). Bei 140 bis 150° scheint sich eine Art von Gleichgewicht zwischen Rhodanammonium- und Sulfoharnstoffmolecülen herzustellen, so dass nur ein Theil der ersteren die Umlagerung in letztere erleidet. Nach Volhard wird die resultirende Schmelze mit $^2/_3$ ihres Volums kalten Wassers angerührt, welches fast nur das unzersetzte Rhodanammonium löst; der zurückbleibende Sulfoharnstoff wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Als vereinfachte Darstellungsmethode empfiehlt Claus [1]) die zur Gewinnung des Rhodanammoniums nach Millon (Jahresber. d. Chem. 1860, 237) bereitete Lösung von alkoholischem Ammoniak und Schwefelkohlenstoff rasch einzudampfen, den Rückstand so lange zu erhitzen, bis die aufgeschäumte Masse weisse Dämpfe entwickelt, dann in Wasser zu giessen und den Sulfoharnstoff, wie oben, zu reinigen.

Der Sulfoharnstoff entsteht durch directe Vereinigung der Elemente von Schwefelwasserstoff mit Cyanamid [2]):

$$\left.\begin{matrix} CN \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + H_2S = \left.\begin{matrix} CSH_2N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Diese Reaction ist der Bildungsweise des Harnstoffs aus Cyanamid (S. 507) vollkommen analog. Am besten gelingt die Darstellung auf diesem Wege, wenn der Schwefelwasserstoff auf das in absolutem Aether gelöste Cyanamid einwirkt, und eine Spur Ammoniak zugegen ist. Auch aus geschmolzenem Cyanamid, sowie der Silberverbindung desselben, $(CN)Ag_2N$, kann durch Schwefelwasserstoff Sulfoharnstoff gewonnen werden.

Eine weitere interessante Bildungsweise desselben ist von Glutz [3]) beobachtet: Persulfocyansäure, $C_2H_2S_3N_2$, durch Zersetzung von Rhodankalium mit concentrirter Salzsäure dargestellt, wird durch die stark reducirende Wirkung der nascirenden Jodwasserstoffsäure (aus Dreifach-Jodphosphor) unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelharnstoff übergeführt, welcher sich mit der Säure vereinigt:

$$C_2H_2S_3N_2 + 2H + HJ = \left.\begin{matrix} CSNH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N . HJ + CS_2.$$

Auch durch Einwirkung eines Reductionsgemisches von Zinn und Salzsäure auf Persulfocyansäure wird salzsaurer Sulfoharnstoff in Verbindung mit Zinnchlorür gebildet.

Umwandlungen des Sulfoharnstoffs: Dass beim Erhitzen für sich über seinen Schmelzpunkt der Sulfoharnstoff allmälige Zersetzung erfährt, ist oben erwähnt; mit Wasser auf 140° erwärmt, wandelt er

[1]) Ann. Chem. Pharm. **179**, 113. [2]) Baumann, Berl. chem. Ges. **6**, 1375 u. **8**, 26. [3]) Ann. Chem. Pharm. **154**, 39.

sich in das isomere Rhodanammonium um; durch starkes Erhitzen mit Säuren wird er weiter unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff zersetzt:

$$\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,NH_3 + H_2S.$$

Die Rückbildung von Rhodanammonium aus Sulfoharnstoff erfolgt auch durch salpetrige Säure, welche jedoch bei weiterer Einwirkung eine tiefer gehende Zersetzung bewirkt (Bildung von Pseudoschwefelcyan?).

Wie aus Cyanamid Sulfoharnstoff dargestellt wird, so kann umgekehrt aus diesem durch in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd (bei Vermeidung eines Ueberschusses und Zusatz von wenig Essigsäure) Cyanamid [1]) gewonnen werden:

$$\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + HgO = HgS + H_2O + \left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Unter Umständen bildet sich hierbei das polymere Dicyandiamid [2]). Auch unterchlorige Säure bewirkt unter Abscheidung von Schwefel die Bildung von Cyanamid:

$$\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + HOCl = HCl + H_2O + \left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\} N + S.$$

Salze des Sulfoharnstoffs. Entsprechend dem Harnstoff bildet der Sulfoharnstoff als einsäurige schwache Base Salze: Chlorwasserstoffsaurer Sulfoharnstoff, $\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_3\end{matrix}\right\} NCl$, bildet unregelmässige Krystallblättchen, das jodwasserstoffsaure Salz tafelförmige Platten; die salpetersaure Verbindung, $\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_3\end{matrix}\right\} NONO_2$, krystallisirt ebenfalls gut. — Mit Metallsalzen [3]) bildet der Sulfoharnstoff gut krystallisirende Doppelverbindungen, so mit Zink- und Quecksilberchlorid, Zinnchlorür, Quecksilberjodid und Chlorsilber derart, dass auf 2 Mol. Sulfoharnstoff 1 Mol. des Salzes in der Verbindung enthalten ist.

Das Streben, Additionsproducte zu bilden, zeigt der Sulfoharnstoff auch andern Körpern gegenüber: Mit Oxaläther [4]) bildet sich die in klinorhombischen Prismen krystallisirende Verbindung:

$$\left(\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N\right)_2 (C_2O_2)O_2(C_2H_5)_2,$$

welche durch Erwärmen mit Wasser oder Schmelzen bei 150° in ihre Componenten zerfällt. Bromäthylsulfoharnstoff [5]),

$$\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N\,.\,C_2H_5Br,$$

[1]) Volhard, Berl. chem. Ges. 7, 101.; s. auch Baumann daselbst 6, 1376. [2]) A. W. Hofmann, daselbst 2, 605. [3]) Maly, daselbst 9, 172. Claus, daselbst S. 226. [4]) Nencki, daselbst 7, 779. [5]) Claus, Ann. Chem. Pharm. 179, 146.

wird durch Erhitzen gleicher Molecüle Sulfoharnstoff und Bromäthyl mit Alkohol auf 110° in hexagonalen Täfelchen gewonnen; er ist ziemlich unbeständig. Mit Jodäthyl verbindet sich der Sulfoharnstoff in zwei Verhältnissen; die dem Bromäthylsulfoharnstoff entsprechende Verbindung ist höchst unbeständig; eine zweite, $\left(\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)_2 . C_2H_5J$, bildet glänzende Nadeln und ist stabiler, als jene.

Durch Einwirkung von Chlor und Brom [1]) entstehen eigenthümliche Additionsproducte. Dichlorsulfoharnstoff, $\left(\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)_2 Cl_2$, fällt als Krystallpulver aus, wenn Chlor auf eine alkoholische Lösung von Sulfoharnstoff reagirt; das höchst unbeständige Product wird durch Wasser sofort zersetzt, indem die Hälfte des Sulfoharnstoffs regenerirt, die andere zerlegt wird, im Sinne folgender Gleichung:

$$\left(\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)_2 Cl_2 = \left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + S + 2HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N.}_{\text{Cyanamid}}$$

Dibromsulfoharnstoff, $\left(\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)_2 Br_2$, analog der Chlorverbindung entstehend und dieser sehr ähnlich, erleidet auch durch Wasser die entsprechende Zersetzung; durch Einwirkung von Natriumamalgam wird das Brom eliminirt, und Sulfoharnstoff gebildet.

Substitutionsproducte des Sulfoharnstoffs.

Alle hier abzuhandelnden Verbindungen lassen sich den entsprechenden Abkömmlingen des Harnstoffs an die Seite stellen; ihre Bildungsweisen sind zum Theil völlig analog denen der letzteren. Gleichwie Cyansäureäther von der allgemeinen Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}CO\\R'\end{matrix}\right\}N$ sich mit Ammoniak, resp. Aminbasen zu Harnstoffderivaten vereinigen, so bilden sich aus den Senfölen, welche nach ihrer allgemeinen Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}CS\\R'\end{matrix}\right\}N$ den Cyansäureäthern völlig entsprechen, Substitutionsproducte des Sulfoharnstoffs. Auf diese Weise ist das am längsten bekannte Schwefelharnstoffderivat, das Thiosinnamin, Allylsulfoharnstoff, aus gewöhnlichem Senföl und Ammoniak gewonnen worden nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CS\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N + H_3N = CS\left\{\begin{matrix}NH_2\\NHC_3H_5\end{matrix}\right. .$$

[1]) Claus, Ann. Chem. Pharm. **179**, 135.

Schwefelharnstoffabkömmlinge mit sogenannten aromatischen Alkoholradicalen können durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit primären Aminen dargestellt werden, z. B. der schon lange bekannte Diphenylsulfoharnstoff (Sulfocarbanilid) mittelst Anilins nach der Gleichung:

$$CS_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = H_2S + CS\left\{\begin{matrix}HNC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}\right. .$$

Aethylsulfoharnstoff [1]), $CS\left\{\begin{matrix}NH_2\\NHC_2H_5\end{matrix}\right.$. Derselbe bildet ziemlich leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 106°; er wird durch Digeriren von Aethylsenföl [2]) mit alkoholischem Ammoniak dargestellt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + H_3N = CS\left\{\begin{matrix}NH_2\\NHC_2H_5\end{matrix}\right. .$$

Die nach dem Eindampfen bleibende Masse wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Der Aethylharnstoff wird durch Blei- oder Quecksilberoxyd in wässeriger Lösung leicht entschwefelt; im Filtrat findet sich eine starke Base, nach Hofmann das Triäthylmelamin, $C_3N_3(NHC_2H_5)_3$ (s. S. 29). Wahrscheinlich bildet sich zuerst Aethylcyanamid:

$$\left.\begin{matrix}CSNH_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + PbO = PbS + H_2O + \left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Das Aethylcyanamid unterliegt sofort nach seiner Entstehung einer Polymerisirung.

Diäthylsulfoharnstoff [3]), $CS\left\{\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{matrix}\right.$, bildet bei 77° schmelzende Krystalle; er kann durch directe Vereinigung von Aethylsenföl mit Aethylamin dargestellt werden, ferner durch Erhitzen des Products, welches durch Zusammentreten von 1 Mol. Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol. Aethylamin entsteht: $CS\left\{\begin{matrix}NHC_2H_5\\SNH_3C_2H_5\end{matrix}\right.$ (s. S. 29) gewonnen wird. Letztere Verbindung liefert, mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110° erhitzt, unter Abspaltung eines Molecüls Schwefelwasserstoff den Diäthylsulfoharnstoff.

Derselbe verhält sich gegen Quecksilberoxyd anders, als der Aethylsulfoharnstoff, indem nur schwierig der Schwefel entzogen wird, jedoch dafür Sauerstoff eintritt, so dass α-Diäthylharnstoff entsteht:

$$CS\left\{\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{matrix}\right. + HgO = HgS + CO\left\{\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{matrix}\right. .$$

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 603. [2]) Ueber Darstellung dieser Verbindung, sowie homologer Senföle s. A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 1, 25, 169, 201, u. 2, 116 u. 452. [3]) A. W. Hofmann, daselbst S. 601 u. 1, S. 26.

Wirkt Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Aethylamin auf Diäthylsulfoharnstoff ein, so tritt an die Stelle des Schwefels der zweiwerthige Atomcomplex $(NC_2H_5)''$; es resultirt Triäthylguanidin (s. dieses). Durch Erhitzen des Diäthylsulfoharnstoffs mit Phosphorsäureanhydrid entsteht unter Abspaltung von Aethylamin das Aethylsenföl, $\left.\begin{matrix}CS\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$.

Methyläthylsulfoharnstoff[1], $CS\left\{\begin{matrix}NHCH_3\\NHC_2H_5\end{matrix}\right.$, dargestellt durch Einwirkung von Methylamin auf Aethylsenföl, bildet Krystalle, welche bei 54° schmelzen; die nähere Beschreibung fehlt. — Dies gilt in gleicher Weise von den aus mehreren isomeren Butylsenfölen, $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\CS\end{matrix}\right\}N$, durch Ammoniak dargestellten, schön krystallisirenden Sulfoharnstoffen. Der aus dem normalen Butylsenföl gewonnene Butylsulfoharnstoff[2]) schmilzt bei 79°, der Isobutylsulfoharnstoff[3]) bei 93·5°, endlich der Sulfoharnstoff[4]) mit dem Radical des secundären Butylalkohols bei 134°; letztere Verbindung bildet weisse in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln.

Die isomeren Butylsenföle, welche zur Gewinnung der angeführten Sulfoharnstoffe dienen, werden aus den Butylaminen, welche S. 57 u. 59 beschrieben sind, dargestellt.

Genauer untersucht sind die Sulfoharnstoffe, welche aus dem gewöhnlichen Allylsenföl[5]) dargestellt sind:

Allylsulfoharnstoff, Thiosinnamin, $CS\left\{\begin{matrix}NH_2\\NHC_3H_5\end{matrix}\right.$, von Dumas und Pelouze[6]) entdeckt, bildet weisse rhombische Säulen, welche bei 74° schmelzen, aber nicht unzersetzt flüchtig sind; er ist in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Zur Darstellung des Allylsulfoharnstoffs sättigt man Allylsenföl entweder mit Ammoniakgas oder man lässt dasselbe mit wässerigem Ammoniak stehen. Die entstehende Masse wird aus Wasser umkrystallisirt. — Der Allylsulfoharnstoff wird nur schwierig von Alkalien zersetzt. Durch Einwirkung von Blei- oder Quecksilberoxyd entsteht unter Austritt von Schwefelwasserstoff Allylcyanamid, das sogenannte Sinnamin[7]):

$$\left.\begin{matrix}CSNH_2\\C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}N + HgO = HgS + H_2O + \left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 1, 27. [2]) Hofmann, daselbst 7, 512. [3]) Reimer, daselbst 3, 757. [4]) A. W. Hofmann, daselbst 7, 510. [5]) Ueber dieses s. dies Lehrb. 1, 375 ff. [6]) Ann. Chem. Pharm. 10, 324. [7]) Will, daselbst 52, 1.

Das Sinnamin ist eine stark alkalisch reagirende Base, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, nur schwierig in rhombischen Säulen (mit $^1/_2$ Mol. Wasser) krystallisirend.

Die durch Einwirkung von Brom, Jod und Cyan auf Thiosinnamin entstehenden Verbindungen sind unten beschrieben.

Der Allylsulfoharnstoff besitzt nur sehr schwache basische Eigenschaften; mit starken Säuren, z. B. Salzsäure, bildet er höchst unbeständige Salze; er vereinigt sich mit einigen Salzen, z. B. salpetersaurem Silber, zu Doppelverbindungen.

Dibromallylsulfoharnstoff[1]), Thiosinnamindibromid:

$$C_4H_8Br_2SN_2 = CS \begin{cases} NH_2 \\ NH(C_3H_5Br_2) \end{cases} (?),$$

bildet farblose, bei 147° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Tafeln. Er wird dargestellt durch Eintropfen von Brom in eine alkoholische Lösung des Allylsulfoharnstoffs; die Verbindung entsteht durch directe Vereinigung desselben mit einem Molecül Brom. Nach dem Verhalten der Allylverbindungen, welche durch Addition von Chlor, Brom etc. in Propylderivate leicht übergehen, liegt die Annahme am nächsten, dass die in Rede stehende Verbindung Dibrompropylsulfoharnstoff ist. Jedoch muss hervorgehoben werden, dass das eine Atom Brom viel lockerer gebunden ist, als das andere; nach einigen Reactionen verhält sich das Thiosinnamindibromid, wie bromwasserstoffsaurer Bromallylsulfoharnstoff,

$$CS \begin{cases} NH_2 \\ NHC_3H_4Br \end{cases} . HBr.$$

Concentrirte Schwefelsäure macht ein Molecül Bromwasserstoff frei; mit feuchtem Silberoxyd behandelt geht die Verbindung in eine starke Base, das Monobromthiosinnammoniumoxydhydrat über nach der Gleichung:

$$2 C_4H_8Br_2N_2S + Ag_2O + H_2O = 2 AgBr + 2 C_4H_8BrN_2S(OH).$$

Selbst durch Behandeln des Dibromids mit feuchtem Chlorsilber wird das eine Atom Brom gegen Chlor ausgetauscht; man erhält so das Chlorbromthiosinnamin, $C_4H_8BrClSN_2$, welches in seideglänzenden, bei 129° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Letzteres, sowie das Dibromthiosinnamin, bilden mit Platinchlorid Doppelsalze, welche einander sehr ähnlich sind.

Jod verhält sich gegen den Allylsulfoharnstoff dem Brom analog; es entsteht das „Thiosinnamindijodid“ [2]), $C_4H_8J_2SN_2 = CS \begin{cases} NH_2 \\ NHC_3H_5J_2 \end{cases}$ (?). Die nach dem Abdunsten des Alkohols bleibende Masse wird zur Beseitigung überschüssigen Jods mit Aether gewaschen. Das Dijodid bildet spröde, farblose, in Wasser, sowie in Alkohol lösliche Krystalle, welche bei

[1]) Maly, Jahresber. d. Chem. 1866, 423. [2]) Maly, Jahresber. d. Chem. 1868, 664.

90° unter Zersetzung schmelzen. Das Jod ist in der Verbindung nur sehr locker enthalten; denn durch salpetersaures Silber wird alles Jod herausgenommen, ebenso durch Schwefel- oder Salpetersäure. Durch Behandeln mit Chlorsilber wird dagegen nur 1 Atom Jod durch Chlor ersetzt.

Cyan [1], in die alkoholische Lösung von Allylsulfoharnstoff geleitet, wird von diesem direct aufgenommen; es entsteht das Thiosinnamindicyanid, $C_4H_8(CN)_2SN_2$, welches in Wasser unlöslich ist, aus Alkohol in kleinen goldgelben Blättchen krystallisirt. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht das Dicyanid unter Aufnahme der Elemente von 2 Mol. Wasser und Abspaltung von Ammoniak in die von Maly Oxalylthiosinnamin genannte Verbindung über:

$$C_4H_8(CN)_2SN_2 + SO_2(OH)_2 + 2H_2O = \underbrace{C_6H_6N_2SO_2}_{\text{Oxalylthiosinnamin}} + SO_2(ONH_4)_2.$$

Dasselbe bildet hellgelbe, bei 90° schmelzende, sublimirbare Tafeln und ist mit saurer Reaction in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Thiosinnaminjodäthyl [2], $C_4H_8(C_2H_5J)SN_2$, durch directe Vereinigung von Allylsulfoharnstoff mit Jodäthyl entstehend, bildet weisse, federartige, bei 72° schmelzende Krystalle; es verhält sich, wie das jodwasserstoffsaure Salz des Aethylthiosinnamins (s. unten), die Identität mit diesem ist jedoch nicht erwiesen.

Aethylallylsulfoharnstoff, Aethylthiosinnamin [3],

$$CS\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_3H_5\end{cases},$$

wird unter lebhafter Reaction als gelblicher Syrup durch Eintropfen von Aethylamin in abgekühltes Senföl gewonnen:

$$\left.\begin{matrix}CS\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = CS\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_3H_5\end{cases}.$$

Durch Erhitzen mit Bleioxydhydrat wird unter Austritt von Schwefelwasserstoff Aethylallylcyanamid (Aethylsinnamin), $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_5\\CN\end{matrix}\right\}N$, eine schwache einsäurige Base, gebildet.

Der dem Allylsulfoharnstoff homologe Crotonylsulfoharnstoff [4], $CS\begin{cases}NH_2\\NHC_4H_7\end{cases}$, ist durch Behandeln des Crotonylsenföls, $\left.\begin{matrix}C_4H_7\\CS\end{matrix}\right\}N$, mit starkem wässerigem Ammoniak in schönen, bei 85° schmelzenden, dem Thiosinnamin sehr ähnlichen, Krystallen gewonnen worden.

[1]) Maly, daselbst S. 666. [2]) Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 94, 103. [3]) Hinterberger, Ann. Chem. Pharm. 83, 346. [4]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 516.

Phenylsulfoharnstoff [1]), $CS\begin{cases}NH_2\\NHC_6H_5\end{cases}$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 154°; er entsteht durch Erhitzen von Rhodanammonium mit Anilin oder mit salzsaurem Anilin in wässeriger Lösung bei 100°. Wird der Phenylsulfoharnstoff mit überschüssigem Ammoniak bei 130° im geschlossenen Rohr erhitzt, so findet Rückbildung von Rhodanammonium und Anilin statt. Die Bildungsgleichung erläutert also zugleich, von rechts nach links gelesen, die obige Zersetzungsweise:

$$CNSNH_4 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = \underbrace{CSN_2H_3C_6H_5}_{\text{Phenylsulfoharnstoff}} + NH_3.$$

Der Phenylsulfoharnstoff kann auch durch directe Vereinigung von Phenylsenföl mit Ammoniak [2]) dargestellt werden. Bei der Entschwefelung desselben mit Bleioxyd entsteht zunächst Phenylcyanamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\} N$, welches durch Polymerisirung in Triphenylmelamin übergeht.

Phenyläthylsulfoharnstoff [3]), $CS\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$, bildet grosse klinorhombische Krystalle, welche bei 99° schmelzen; er wird gewonnen durch Einwirkung von Phenylsenföl auf in Aether gelöstes Aethylamin oder von Anilin auf Aethylsenföl; die beiden Reactionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = CS\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_6H_5\end{cases}.$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = CS\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_6H_5\end{cases}.$$

Nach A. W. Hofmann's Angabe sollen hier isomere Phenyläthylsulfoharnstoffe entstehen, deren Verschiedenheit jedoch nur durch die weit auseinander liegenden Schmelzpunkte angezeigt wird; Weith hat die Identität der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Sulfoharnstoffe nachgewiesen. — Beide zerfallen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin- und Aethylamin-salz. Durch Erhitzen für sich erfolgt eine Dissociation derart, dass gleichzeitig Phenyl- und Aethyl-senföl, sowie Phenyl- und Aethyl-amin entstehen, welche Producte durch wechselseitige Vereinigung die Bildung von zusammengesetzten Sulfoharnstoffen bewirken. — Mit überschüssigem

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 148, 338. Clermont, Berl. chem. Ges. 8, 1595 und 9, 446. [2]) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1858, 349. [3]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 1, 27. Weith, das. 8, 1523.

Anilin erhitzt, geht Phenyläthylsulfoharnstoff unter Verlust von Aethylamin in den unten beschriebenen Diphenylsulfoharnstoff über:

$$CSN_2H_2(C_2H_5)C_6H_5 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Phenylallylsulfoharnstoff [1], $CS\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_3H_5\end{matrix}\right.$, bildet bei 98° (95° Zinin) schmelzende monokline Krystallblätter; er wird durch Einwirkung von Anilin auf Allylsenföl oder von Allylamin auf Phenylsenföl dargestellt; die Producte beider Reactionen sind identisch.

Diphenylsulfoharnstoff [2], Sulfocarbanilid, $CS(NHC_6H_5)_2$.

Der Diphenylsulfoharnstoff bildet farblose glänzende, bei 140° schmelzende Blättchen, ist in Wasser kaum, in Alkohol ziemlich löslich, schmeckt intensiv bitter. — Zu seiner Darstellung wird eine Lösung von Anilin und überschüssigem Schwefelkohlenstoff in Alkohol so lange erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Die Bildung des Sulfocarbanilids erfolgt nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CS_2 = H_2S + CS(NHC_6H_5)_2.$$

Nach Weith [3]) fügt man zweckmässig auf ein Molecül Anilin ein Molecül Kalihydrat hinzu; die Reaction wird dadurch wesentlich beschleunigt. Diese Darstellungsmethode ist zur Gewinnung aller Homologen des Sulfocarbanilids anwendbar. Man kann den Diphenylsulfoharnstoff auch auf andere Weise gewinnen, z. B. durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Anilin:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = CS(NHC_6H_5)_2.$$

Er entsteht ferner durch Erhitzen von rhodanwasserstoffsaurem Anilin neben Rhodanammonium, welches weiterer Zersetzung unterliegt, und neben Phenylsulfoharnstoff S. 545:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NSCN = CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + NH_4SCN.$$

Eine interessante Bildungsweise [4]) des Diphenylsulfoharnstoffs ist durch die Einwirkung von Schwefel auf ein Gemisch von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali gegeben. Zuerst bildet sich das Isocyanphenyl, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\\|\\C\end{matrix}\right\}N$, nach der Gleichung:

[1]) Weith, Berl. chem. Ges. 8, 1529. Zinin, Jahresber. d. Chem. 1852, 628.
[2]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 57, 266. 70, 142. Laurent u. Gerhardt, Ann. Chim. Phys. 22, 103; 24, 196. [3]) Berl. chem. Ges. 6, 967.
[4]) Weith, Berl. chem. Ges. 6, 211.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + CCl_3H + 3\,KOH = 3\,KCl + 3\,H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C\end{matrix}\right\} N.$$

Der Schwefel verbindet sich mit demselben direct, so dass Phenylsenföl, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\} N$, entsteht, und dieses vereinigt sich mit dem überschüssigen Anilin zu Diphenylsulfoharnstoff. — Die Versuche, den letzteren zu entschwefeln, haben zu bemerkenswerthen Resultaten geführt. Durch Behandeln mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd (auch mit Kalihydrat) in alkoholischer Lösung wird α-Diphenylharnstoff (S. 521) gebildet, indem der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wird. Wirkt dagegen Quecksilberoxyd auf eine Lösung des Sulfocarbanilids in Benzol ein, so tritt Schwefelwasserstoff aus, und Diphenylcyanamid oder richtiger Diphenylcarbimid, $C\left\{\begin{matrix}(NC_6H_5)''\\(NC_6H_5)''\end{matrix}\right.$, entsteht; aus letzterem kann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff ganz glatt Sulfocarbanilid wieder erzeugt werden. Folgende Gleichungen erläutern diese beiden Reactionen:

I.

$$CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + HgO = HgS + H_2O + C(NC_6H_5)_2''.$$

II.

$$C(NC_6H_5)_2 + H_2S = CSN_2H_2(C_6H_5)_2.$$

Durch Erhitzen des Sulfocarbanilids [1]) mit Anilin erfolgt auch Entschwefelung: an die Stelle des Schwefels tritt der Atomcomplex $(NC_6H_5)''$ nach der Gleichung:

$$CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = H_2S + C(NC_6H_5)''N_2H_2(C_6H_5)_2.$$

Das Product ist Triphenylguanidin, welches weiter unten beschrieben ist; das jodwasserstoffsaure Salz desselben bildet sich neben Phenylsenföl durch Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf Sulfocarbanilid:

$$2\,CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + J_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\} N + C_{19}H_{17}N_3 . HJ + HJ.$$

Dass durch Erhitzen des Diphenylsulfoharnstoffs auch das Triphenylguanidin entsteht, beruht wohl darauf, dass jener partiell in seine Componenten, Phenylsenföl und Anilin, zerfällt, und dass letzteres auf das unzersetzte Sulfocarbanilid einwirkt.

Salpetrige Säure [2]) reagirt auf letzteres ähnlich, wie Jod, indem neben Phenylsenföl Triphenylguanidin nach folgender Gleichung entsteht:

$$2\,CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + N_2O_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\} N + C_{19}H_{17}N_3 + S + H_2O + 2\,NO.$$

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 453 ff. [2]) Claus, daselbst 4, 145.

Paradichlorphenylsulfoharnstoff [1]), $CSN_2H_2(C_6H_4Cl)_2$, krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, bei 166° schmelzenden Nadeln, ist in Wasser unlöslich; er wird dargestellt durch mehrtägiges Erhitzen von Parachloranilin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff. — Durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf das Product wird Chlorphenylsenföl, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\CS\end{matrix}\right\}N$, neben Trichlorphenylguanidin gebildet.

Paradijodphenylsulfoharnstoff [2]), $CSN_2H_2(C_6H_4J)_2$, analog der vorigen Verbindung aus Parajodanilin (S. 149) dargestellt, bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 173°, welche sich in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer lösen.

Paranitrophenylphenylsulfoharnstoff [3]),

$$CS\left\{\begin{matrix}NH(C_6H_4NO_2)\\NH(C_6H_5)\end{matrix}\right.,$$

wird durch Vereinigung von Phenylsenföl, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\}N$, mit Paranitranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ (S. 153), in Krystallen vom Schmelzpunkt 145° gewonnen.

Paradinitrophenylsulfoharnstoff [4]), $CSN_2H_2(C_6H_4NO_2)_2$, krystallisirt in gelben, bei 160° schmelzenden Nadeln, ist in Wasser unlöslich; er wird leicht durch längeres Erhitzen von Paranitranilin mit Schwefelkohlenstoff gewonnen.

Als Diphenyldiamidosulfoharnstoff, $CS\left\{\begin{matrix}NC_6H_5(NH_2)\\NC_6H_5(NH_2)\end{matrix}\right.$, ist die von Fischer [5]) Diphenylsulfocarbazid genannte Verbindung zu betrachten, welche sich durch Erhitzen des Products der Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit Amidoanilin (S. 432) auf 80° bis 90° bildet nach der Gleichung:

$$CS\left\{\begin{matrix}NC_6H_5(NH_2)\\SNC_6H_5(NH_2)H_2\end{matrix}\right. = H_2S + CS(NC_6H_5NH_2)_2.$$

Die entstandene Verbindung bildet farblose Prismen.

Orthoditolylsulfoharnstoff [6]), $CS[NH(C_6H_4CH_3)]_2$, scheidet sich in weissen wolligen Nadeln vom Schmelzpunkt 165° aus, wenn eine Lösung von Orthotoluidin (S. 214) und Schwefelkohlenstoff in Alkohol längere Zeit erhitzt ist; er löst sich in Alkohol, sowie in Aether, ziemlich leicht, in Wasser kaum.

1) Losanitsch, Berl. chem. Ges. 5, 156. 2) Derselbe, S. 158. 3) Brückner, Berl. chem. Ges. 7, 1234. 4) Derselbe, 6, 1103. 5) Berl. chem. Ges. 9, 884. 6) Girard, Berl. chem. Ges. 4, 985 u. 6, 444.

Paratolylsulfoharnstoff[1], $CS\begin{cases}NHC_6H_4CH_3\\NH_2\end{cases}$, durch Erhitzen von Rhodanammonium mit salzsaurem Paratoluidin dargestellt, bildet kleine farblose, bei 188° schmelzende Blätter, ist in Wasser, sowie in Aether schwer löslich. — Paraditolylsulfoharnstoff[2], Sulfocarbtoluidid, $CS(NHC_6H_4CH_3)_2$, krystallisirt in grossen, bei 164° schmelzenden, sublimirbaren Säulen, welche in Wasser unlöslich sind. Zu seiner Darstellung wird eine alkoholische Lösung von Paratoluidin und überschüssigem Schwefelkohlenstoff längere Zeit erhitzt; zur Beschleunigung der Einwirkung kann Kalihydrat, welches den Schwefelwasserstoff an sich nimmt, zugesetzt werden. — Auch durch Vereinigung von Paratoluidin mit Tolylsenföl ist derselbe Ditolylsulfoharnstoff dargestellt[3]. Er zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° oder mit Phosphorsäureanhydrid in seine Componenten, Tolylsenföl und Toluidin. — Durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung wird Paraditolylharnstoff (S. 524) gebildet.

Aethylparatolylsulfoharnstoff[4], $CS\begin{cases}NHC_2H_5\\NH(C_6H_4CH_3)\end{cases}$, durch Vereinigung von Aethylamin mit Paratolylsenföl oder von Paratoluidin mit Aethylsenföl dargestellt, krystallisirt in schief rhombischen, bei 96° schmelzenden Tafeln. — Allylparatolylsulfoharnstoff, Tolylthiosinnamin[5], $CS\begin{cases}NHC_3H_5\\NH(C_6H_4CH_3)\end{cases}$, durch mehrstündiges Erwärmen von Allylsenföl mit Paratoluidin gewonnen, bildet glänzende, bei 112° schmelzende Blättchen.

Dibenzylsulfoharnstoff[6], $CS[NH(CH_2C_6H_5)]_2$, krystallisirt in glänzenden vierseitigen Tafeln (Schmelzpunkt 114°), ist in Wasser gar nicht, in Alkohol ziemlich löslich; er wird durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzylamin und Schwefelkohlenstoff gewonnen. Beim Behandeln desselben mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, und α-Dibenzylharnstoff (S. 525) gebildet.

Dixylylsulfoharnstoff[7], $CS(NHC_8H_9)_2$, durch Erhitzen von α-Xylidin und Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet Krystalle, welche bei 152° schmelzen, in Wasser gar nicht, in Alkohol schwer löslich sind; beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid wird Xylylsenföl, $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\CS\end{matrix}\right\}N$, gebildet.

[1] Clermont, Berl. chem. Ges. 9, 1133. [2] Sell, Ann. Chem. Pharm. 126, 160. [3] A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 1. 173. [4] Weith, daselbst 8, 1530. [5] Jaillard, Zeitschr. Chem. 1865, 440. [6] Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 696. [7] A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 9, 1296.

Naphtylsulfoharnstoff[1], $CS\begin{cases}NHC_{10}H_7\\NH_2\end{cases}$, durch Eindampfen der wässrigen Lösungen von schwefelsaurem α-Naphtylamin und Rhodanammonium gewonnen, krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 200°.

Dinaphtylsulfoharnstoff[2] (Sulfocarbonaphtalid),

$$CS(NHC_{10}H_7)_2,$$

wird als weisse Krystallmasse durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf in Alkohol gelöstes α-Naphtylamin oder durch directe Vereinigung von Naphtylsenföl, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\CS\end{matrix}\right\}N$, mit α-Naphtylamin gewonnen; er ist in Wasser gar nicht, in Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt aus diesem in farblosen Nadeln. Alkoholisches Kali führt den Dinaphtylsulfoharnstoff in Dinaphtylharnstoff (S. 525) über. — Durch Erhitzen desselben mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Naphtylsenföl neben Naphtylamin.

Allylnaphtylsulfoharnstoff[3] (Senfölnaphtalidin),

$$CS\begin{cases}NHC_3H_5\\NHC_{10}H_7\end{cases},$$

durch Vereinigung von α-Naphtylamin mit Allylsenföl (in etwa 8 Vol. Alkohol gelöst) entstehend, scheidet sich in halbkugeligen Krystallaggregaten ab, schmilzt bei 130°; er ist in Wasser unlöslich.

Phenylnaphtylsulfoharnstoff[4], $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_{10}H_7\end{cases}$, wird durch Vereinigung von Phenylsenföl mit α-Naphtylamin oder von Naphtylsenföl mit Anilin dargestellt und bildet Krystallflitter, welche in Wasser nicht, in Alkohol, sowie in Aether sehr schwer löslich sind.

Sulfoharnstoffe mit zweiwerthigen Alkoholradicalen.

Aethylensulfoharnstoff[5], $CSN_2H_2(C_2H_4)''$, bildet weisse, bitter schmeckende Krystalle vom Schmelzpunkt 194°, ist schwierig in Wasser löslich; er wird durch längeres Kochen der durch Vereinigung von Aethylendiamin mit Schwefelkohlenstoff entstandenen Verbindung[6] in wässeriger oder saurer Lösung dargestellt; beim Erkalten scheiden sich die Krystalle aus:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 \,.\, CS_2 = H_2S + CSN_2H_2(C_2H_4)''.$$

[1]) Clermont, Berl. chem. Ges. 9, 1133. [2]) Delbos, Ann. Chem. Pharm. 64, 370. [3]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. 84, 346. [4]) A. W. Hofmann, Compt. rend. 47, 425. [5]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 242. [6]) Vergl. S. 94.

Mit Säuren verbindet sich Aethylensulfoharnstoff nicht direct zu Salzen, wohl aber dann, wenn Gelegenheit zur Bildung von Doppelsalzen gegeben ist; mit salzsäurehaltigem Platinchlorid z. B. entsteht die gut krystallisirende Verbindung: $(CSN_2H_2C_2H_4HCl)_2 . PtCl_4$.

Der isomere Aethylidensulfoharnstoff[1], $CSN_2H_2(CHCH_3)''$, entsteht durch Erhitzen einer Lösung von Sulfoharnstoff in Aldehyd auf 100° im geschlossenen Rohre; er bildet kleine, in Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliche Krystalle. — Wird eine Lösung von Schwefelharnstoff und Aldehydammoniak eingedampft, so wird die Ammoniakverbindung des Diäthylidensulfoharnstoffs, $CSN_2(CHCH_3)_2 . NH_3$, gebildet.

Toluylensulfoharnstoff[2], $CSN_2H_2(C_7H_6)''$, ein gelbliches, bei 149° schmelzendes Krystallpulver, bildet sich beim Digeriren einer alkoholischen Lösung von α-Toluylendiamin (S. 259) und Schwefelkohlenstoff:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_6\\H_4\end{matrix}\right\} N_2 + CS_2 = H_2S + CSN_2H_2(C_7H_6).$$

Die bei der Reaction entstandenen Nebenproducte werden durch Digeriren mit Benzol entfernt.

Toluylendisulfoharnstoff[3], $\left.\begin{matrix}CSN_2H_3\\CSN_2H_3\end{matrix}\right\}(C_7H_6)''$, ist ein weisses, in Wasser, kaltem Alkohol und Aether fast unlösliches Krystallpulver, welches bei 218° schmilzt; er wird gewonnen durch Eindampfen der wässerigen Lösung von äquivalenten Mengen Rhodankalium und schwefelsaurem α-Toluylendiamin; das zuerst sich bildende Rhodan-Toluylendiamin,

$$\left.\begin{matrix}C_7H_6\\H_4\end{matrix}\right\} N_2(CNSH)_2,$$

wandelt sich leicht in den isomeren Sulfoharnstoff um.

Einige Derivate des Sulfoharnstoffs mit Säureradicalen sind, gleich den analogen Abkömmlingen des Harnstoffs (S. 528 ff.), durch Einwirkung von Säure-chloriden resp. -Anhydriden auf Sulfoharnstoff dargestellt.

Acetylsulfoharnstoff[4], $CS\left\{\begin{matrix}NH(CH_3CO)\\NH_2\end{matrix}\right.$, durch gelindes Erwärmen von Sulfoharnstoff mit Essigsäureanhydrid gewonnen, bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, farblose, bei 165° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche Prismen.

Benzoylsulfoharnstoff[5], $CS\left\{\begin{matrix}NH(C_6H_5CO)\\NH_2\end{matrix}\right.$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 170°, ist in Wasser

[1]) Reynolds, Berl. chem. Ges. 4, 800. [2]) Lussy, daselbst 8, 293.
[3]) Lussy, daselbst 7, 1264 und 8, 668. [4]) Nencki, daselbst 6, 599.
[5]) Pike, daselbst 6, 755.

sehr schwer löslich; er wird leicht durch Erhitzen von Sulfoharnstoff mit Benzoylchlorid auf 120° gewonnen.

Endlich sind noch zwei Derivate des Sulfoharnstoffs anzuführen, in welchen das Radical $(C_6H_4COOH)'$ an Stelle eines Wasserstoffatoms im Sulfo- resp. Phenylsulfo-harnstoff anzunehmen ist: Die eine Verbindung: $CS\begin{cases}NH(C_6H_4COOH)\\NH_2\end{cases}$ (Monoxybenzoylsulfoharnstoff genannt), entsteht durch Umwandlung des isomeren rhodanwasserstoffsauren Salzes der Metamidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)COOH\,.\,CNSH$; die wässerige Lösung desselben wird mehrmals zur Trockne gebracht, aus dem Rückstande sodann die neue Verbindung durch heisses Wasser ausgezogen.

Das phenylirte Substitutionsproduct [1]) derselben,

$$CS\begin{cases}NH(C_6H_4COOH)\\NHC_6H_5\end{cases},$$

wird durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung dargestellt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + C_6H_4(NH_2)COOH = CS\begin{cases}NH(C_6H_4COOH)\\NHC_6H_5\end{cases}.$$

Die Verbindung bildet weisse, in Wasser nicht, in Alkalien leicht lösliche, aus feinen Nadeln bestehende Flocken.

Zu den Sulfoharnstoffderivaten mit zweiwerthigen Säureradicalen gehört der Glycolylsulfoharnstoff, welcher Sulfoharnstoff ist, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Glycolyl $= (CH_2CO)''$ ersetzt sind:

$$CS\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\}(CH_2CO).$$

Diese Verbindung entspricht genau dem Hydantoïn (s. dies Lehrb. III, 2, S. 535), enthält jedoch Schwefel an Stelle des Sauerstoffs; sie trägt daher auch die Bezeichnung Sulfhydantoïn. — Der Glycolylsulfoharnstoff [2]) krystallisirt in langen Nadeln, ist in heissem Wasser leicht, in Alkohol und in Aether unlöslich; er wird in Verbindung mit Salzsäure durch Eintragen von Sulfoharnstoff in geschmolzene Monochloressigsäure dargestellt:

$$CS(NH_2)_2 + CH_2ClCOOH = H_2O + CS\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\}(CH_2CO)\,.\,HCl.$$

Aus der warmen wässerigen Lösung des Reactionsproductes wird durch Ammoniak das Sulfhydantoïn gefällt. — Durch Erwärmen seiner stark salzsauren Lösung geht dasselbe in Senfölessigsäure (Isoschwefelcyanessigsäure) über nach der Gleichung:

$$CS\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\}(CH_2CO) + H_2O + HCl = H_4NCl + CH_2(NCS)COOH.$$

1) Merz u. Weith, Berl. chem. Ges. 3, 244. 2) Maly, Jahresber. d. Chem. 1873, 765. Volhard, Ann. Chem. Pharm. 167, 383.

Mit diesen, zum Theil nur unvollkommen beschriebenen, Derivaten des Sulfoharnstoffs ist die lange Reihe der Substitutionsproducte desselben abgeschlossen. Diese erhalten eine besondere Bedeutung dadurch, dass sie vielfach als Ausgangsmaterial zur Gewinnung interessanter Guanidinderivate dienen (s. weiter unten).

Guanidin und Abkömmlinge desselben.

Das Guanidin von der Zusammensetzung, CH_5N_3, wird nebst seinen zahlreichen, durch Substitution von Wasserstoff entstehenden, Derivaten in engem Anschluss an Harnstoff und Sulfoharnstoff abgehandelt werden, weil jene Verbindung zu diesen Körpern in den nächsten Beziehungen steht, und namentlich der Sulfoharnstoff mit seinen Abkömmlingen das wichtigste Material zur Gewinnung der hier zu beschreibenden Verbindungen ist.

Was die chemische Constitution des Guanidins betrifft, so hat man längere Zeit die zuerst von A. W. Hofmann geäusserte Meinung adoptirt, dasselbe sei ein Triamin, es leite sich von 3 Mol. Ammoniak ab, und zwar seien vier von den neun Wasserstoffatomen durch das vierwerthige Kohlenstoffatom vertreten; als Symbol dieser Idee dient die Formel, $\left.\begin{matrix} C \\ H_5 \end{matrix}\right\} N_3$, und das Guanidin ist nach dieser Ansicht: Carbotriamin. — Zahlreiche, weiter unten angeführte Bildungsweisen des Guanidins und namentlich seiner Derivate führen zu der Annahme einer anderen rationellen Formel. Erwägt man die Thatsache, dass Substitutionsproducte des Sulfoharnstoffs bei der Entschweflung mittelst Bleioxyds in Gegenwart von Ammoniak oder primären Aminen in Guanidinderivate (vergl. S. 547) umgewandelt werden, so gelangt man mit der einfachsten Annahme, dass das Schwefelatom durch die zweiwerthigen Radicale $(NH)''$, $(NC_6H_5)''$ etc. ersetzt wird, sofort zu der rationellen Formel des Guanidins. Diphenylsulfoharnstoff wird z. B. durch Bleioxyd und alkoholisches Ammoniak in Diphenylguanidin übergeführt; für letzteres erhält man nach dieser Reaction die Formel, $\left.\begin{matrix} C(NH)''NHC_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Die chemische Constitution des Guanidins selbst ist dann auszudrücken durch: $\left.\begin{matrix} C(NH)''NH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$; dasselbe ist ein Harnstoff, in welchem das Sauerstoffatom durch Imid substituirt ist. Wenn im Folgenden

vielfach empirische oder vereinfachte Formeln gebraucht sind, so ist dies der Abkürzung wegen geschehen.

Hier sei darauf hingewiesen, dass das Guanidin zu einer Classe von Verbindungen gehört, welche in neuester Zeit von Wallach u. A. unter dem Namen „Amidine" beschrieben sind (vergl. auch S. 207 u. 300 ff.). Dieselben stehen zu den Säure- oder Thio-Amiden, aus welchen sie gewonnen werden, in derselben Beziehung, wie das Guanidin zum Harnstoff, resp. Sulfoharnstoff.

Guanidin.

Zusammensetzung: $CH_5N_3 = \left.\begin{matrix} C(NH)''NH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Dasselbe wurde zuerst von Strecker[1]) als ein Product der Zersetzung des Guanins (s. weiter unten) mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure aufgefunden.

Das Guanidin bildet nach dem Verdunsten seiner Lösung im luftverdünnten Raum eine krystallinische, stark alkalische, ätzend schmeckende Masse, welche höchst zerfliesslich ist und begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Die praktisch wichtigste, erst neuerdings gleichzeitig von Delitsch[2]) und Volhard[3]) aufgefundene, Darstellungsmethode geht von dem Sulfoharnstoff oder dem mit diesem isomeren Schwefelcyanammonium aus, welche Körper durch geeignetes Erhitzen eine complicirte Zersetzung erleiden, deren Hauptproduct rhodanwasserstoffsaures Guanidin (Rhodanguanidin), CH_5N_3CNSH, ist.

Nach Delitsch erhitzt man Rhodanammonium zwei Stunden lang im Oelbade auf 190 bis 200°. Der eintretende Gewichtsverlust beläuft sich auf etwa 50 Proc. Die Schmelze, welche nur geringe Mengen Rhodanammonium und Sulfoharnstoff enthält, wird in Wasser gelöst, filtrirt, sodann das sich ausscheidende Rhodanguanidin durch Umkrystallisiren gereinigt. — Da bei der Reaction Ströme von Ammoniak und Schwefelkohlenstoffdämpfen entweichen, so ist der bei obiger Temperatur verlaufende Process durch die Gleichung:

$$3\,CS(NH_2)_2 = CH_5N_3CNSH + 2\,NH_3 + CS_2$$

zu interpretiren. Derselben entspricht ein Gewichtsverlust von 48·2 Proc. Angenommen ist hierbei, dass Rhodanammonium zunächst in Sulfoharnstoff übergeht.

Nach Volhard ist die günstigste Temperatur zur möglichsten Vermeidung von Nebenproducten 170°, jedoch vollendet sich die Reaction

1) Ann. Chem. Pharm. **118**, 115. 2) Journ. pr. Chem. [2] **9**, 1. 3) Daselbst S. 15.

unter diesen Bedingungen erst binnen 100 bis 120 Stunden. Man erhält auch eine gute Ausbeute, wenn man das Rhodanammonium 20 Stunden lang auf 180⁰ bis 185⁰ erhitzt und die Schmelze, wie oben, behandelt. Während der Operation bedeckt sich der Hals des Kolbens mit einem gelben, allmälig sich orangeroth färbenden Sublimate, dem Zeise'schen sulfocarbonsauren Ammoniak, $CSS_2(NH_4)_2$. Der Geruch nach Schwefelkohlenstoff tritt erst auf, wenn die Temperatur über 185⁰ steigt.

Volhard formulirt, indem er dieser Beobachtung Rechnung trägt, die Reaction durch die Gleichung:

$$\underbrace{5\,CNSH_4N}_{\text{Rhodanammonium.}} = 2\,[CH_5N_3CNSH] + CSS_2(NH_4)_2$$

Der aus derselben berechnete Gewichtsverlust, 37·9 Proc., wird in der That bei gut gelungenen Operationen beobachtet. Uebrigens kann man sich die Zersetzung noch in mehrere Phasen zerlegt denken:

Zunächst geht ein Theil des Rhodanammoniums in Sulfoharnstoff über, welcher selbst in Schwefelwasserstoff und Cyanamid zerfällt; letzteres vereinigt sich sofort mit noch nicht umgewandeltem Rhodanammonium zu Rhodanguanidin (vergl. S. 557), der Schwefelwasserstoff endlich bildet mit Rhodanammonium sulfocarbonsaures Ammoniak. Folgende Gleichungen erläutern die einzelnen Vorgänge:

I.

$$CS(NH_2) = H_2S + \left.\begin{matrix} CN \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

II.

$$\left.\begin{matrix} CN \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CNSNH_4 = CH_5N_3CNSH.$$

III.

$$CNSNH_4 + 2\,H_2S = CSS_2(NH_4)_2.$$

Zur Darstellung des Guanidins nach Strecker's Methode übergiesst man Guanin mit Salzsäure von dem specif. Gewicht 1,1 und fügt in geringen Portionen und sehr allmälig chlorsaures Kali hinzu (auf 20 Gramm Guanin etwa 12 Gramm $KClO_3$ in 2 bis 3 Tagen), bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Aetheralkohol behandelt und dann in Wasser gelöst. Neben salzsaurem Guanidin enthält die Lösung Parabansäure, Oxalursäure, Xanthin und Harnstoff. Beim Eindunsten scheidet sich die Parabansäure fast vollständig ab; das Filtrat wird mit kohlensaurem Baryt erwärmt; nach Zusatz von absolutem Alkohol filtrirt man vom oxalursauren und Xanthin-Baryt, sowie von dem Chlorbarium ab, behandelt die eingedampfte Flüssigkeit mit starkem Alkohol, welcher salzsaures Guanidin löst, und führt dieses durch schwefelsaures Silber in das besser krystallisirende

schwefelsaure Salz über; das überschüssige Silber entfernt man durch Chlorbarium.

Für die Bildung der beiden Hauptproducte, Guanidin und Parabansäure, aus dem Guanin kann man nach Strecker folgende Gleichung aufstellen:

$$\underbrace{C_5H_5N_5O}_{\text{Guanin}} + H_2O + 3\,O = \underbrace{C_3H_2N_2O_3}_{\text{Parabansäure.}} + CH_5N_3 + CO_2$$

A. W. Hofmann[1]) hat zwei, einander nahe verwandte, Synthesen des Guanidins kennen gelehrt; dasselbe entsteht durch die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpikrin, sowie auf den Orthokohlensäureäther Basset's. Die Reactionen werden leicht durch die folgenden Gleichungen verständlich:

$$CCl_3(NO_2) + 3\,NH_3 = CH_5N_3HCl + 2\,HCl + NOOH$$
$$C(OC_2H_5)_4 + 3\,NH_3 = CH_5N_3 + 4\,C_2H_5OH.$$

Chlorpikrin wird von wässrigem Ammoniak erst gegen 160⁰ angegriffen; bei dieser hohen Temperatur wird jedoch das gleichzeitig entstehende salpetrigsaure Ammon unter Entwicklung von Stickstoff in dem Maasse zersetzt, dass alle Röhren gesprengt werden. Alkoholisches Ammoniak wirkt dagegen schon gegen 100⁰ ein. Man erhitzt am zweckmässigsten die Lösung in einem Autoclaven mehrere Stunden lang; es ist rathsam, denselben einmal zu öffnen, um etwa frei gewordenen Stickstoff entweichen zu lassen. Nach dem Eindampfen des Inhalts wird der Rückstand, welcher aus salzsaurem Guanidin, Salmiak, salpetrigsaurem und wenig kohlensaurem Ammoniak besteht, mit absolutem Alkohol erschöpft, die Lösung wiederum eingedunstet, und der Rückstand ebenso behandelt. Aus dem in Lösung gegangenen salzsauren Guanidin lässt sich die freie Base am besten durch Digeriren mit Silberoxyd gewinnen. — Entspricht bei Anwendung von Chlorpikrin die Ausbeute auch keineswegs der theoretisch geforderten, so ist sie doch ergiebiger, als bei der Behandlung von Orthokohlensäureäther mit wässerigem Ammoniak. Die Zersetzung vollzieht sich bei etwa 150⁰. Nicht unwahrscheinlich ist, dass sich hierbei zuerst ein Körper von der Formel: $C(NH_2)_4$ bildet, welcher unter Abspaltung eines Molecüls Ammoniak in Guanidin übergeht. — Die nahe liegende Vermuthung, dass Vierfachchlorkohlenstoff, CCl_4 beim Erhitzen mit Ammoniak Guanidin liefern werde, ist durch den Versuch nicht bestätigt worden. — Kleine Mengen der Base entstehen nach Bouchardat[2]) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Ammoniak; die Hauptproducte sind Salmiak und Harnstoff.

Die Halogenverbindungen des Cyans liefern beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak die entsprechenden Guanidinsalze. Leitet man

[1]) Ann. Chem. Pharm. 139, 111. [2]) Jahresber. d. Chem. 1869, 643.

Chlorcyan, CNCl, in alkoholisches Ammoniak und erhitzt dann die Lösung mit dem ausgeschiedenen Salmiak auf 100°, so entstehen nach Erlenmeyer[1]), erhebliche Mengen salzsauren Guanidins wohl nach folgender Gleichung, bei welcher die vorhergehende Bildung von Cyanamid vorausgesetzt ist:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + H_4NCl = CH_5N_3HCl.$$

In der That hat Volhard in entsprechender Weise durch Eintragen von Rhodanammonium in geschmolzenes Cyanamid bei 100° Rhodanguanidin gewonnen:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CNSNH_4 = CH_5N_3CNSH.$$

Erhitzt man Jodcyan, CNJ, mit dem dreifachen Volum gesättigten alkoholischen Ammoniaks auf 100°, so erhält man nach Bannow[2]), nachdem Jodammonium abfiltrirt, und die Lösung eingedampft ist, beinahe die theoretische Menge jodwasserstoffsauren Guanidins. Die Reaction entspricht vollkommen der obigen. Nach Ossikowsky muss man länger erhitzen, auch ist die Einwirkung nicht so glatt. Man führt am zweckmässigsten das jodwasserstoffsaure Salz durch Kochen mit überschüssigem, frisch gefälltem Bleioxydhydrat und Neutralisiren des Filtrats mit Schwefelsäure in das schwefelsaure Guanidin über, welches besser krystallisirt.

Wird Biuret (S. 531) im Salzsäurestrom[3]) auf 160° bis 170° erhitzt, so entsteht neben Cyanursäure in kleinen Mengen Guanidin unter Abspaltung von Kohlensäure:

$$\left.\begin{matrix} (CONH_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N = CO_2 + CH_5N_3.$$

Endlich sei erwähnt, dass Guanidin durch Behandeln des mit Kreatin isomeren durch Vereinigung von Cyanamid mit Alanin erhaltenen Products (s. weiter unten) mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd[4]) entsteht. Die Reaction, welche in einer Oxydation besteht, kann durch die folgende Gleichung erläutert werden:

$$C_4H_9N_3O_2 + 6\,O = 3\,CO_2 + 2\,H_2O + CH_5N_3.$$

Aus Kreatin bildet sich unter gleichen Bedingungen Methylguanidin (s. weiter unten S. 561).

Nach Steiner[5]) bildet sich Guanidin, neben Harnstoff und zwei complicirt zusammengesetzten Nitrokörpern, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Knallquecksilber unter Ausscheidung von Quecksilber und Quecksilberoxyd.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **146**, 253. [2]) Berl. chem. Ges. **4**, 161. [3]) Finkh, Ann. Chem. Pharm. **124**, 332. [4]) Baumann, Berl. chem. Ges. **6**, 1372. [5]) Berl. chem. Ges. **8**, 520.

Salze des Guanidins. Das Guanidin ist eine starke einsäurige Base. Mit dieser Eigenschaft ist die oben aufgestellte rationelle Formel

$$\left.\begin{matrix} C(NH)''NH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

nach welcher dasselbe von einem Molecül Ammoniak abgeleitet wird, wohl im Einklang.

Zur Darstellung der Salze geht man am besten von dem rhodanwasserstoffsauren Guanidin (s. oben) aus, indem man dasselbe in das kohlensaure Salz überführt, aus welchem die übrigen Salze bequem gewonnen werden können. Zu diesem Zweck löst man 100 Thle. jener Verbindung in möglichst wenig heissem Wasser und versetzt mit einer concentrirten Lösung von 58 Thln. reinen kohlensauren Kalis. Nach starkem Einengen der Mischung (zuletzt im Wasserbade) fügt man 200 Thle. Weingeist hinzu, und erhält einige Zeit im Sieden. Rhodankalium geht in Lösung, kohlensaures Guanidin bleibt zurück und wird mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen. Dasselbe wird nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in Quadratoctaëdern erhalten; es enthält kein Wasser, besitzt also die Zusammensetzung: $CO O_2 (CH_6 N_3)_2$. Beim Erhitzen auf 125⁰ zersetzt es sich unter Entwickelung von Kohlensäure, Wasserdämpfen, kohlensaurem Ammoniak und Bildung eines schwer flüchtigen Sublimats und hinterlässt einen gelben, mellonartigen Rückstand.

Salzsaures Guanidin, $CH_5 N_3 HCl$, krystallisirt regulär und bildet dem Salmiak ähnliche Verästelungen. Seine Verbindung mit Platinchlorid, $[CH_5 N_3 HCl]_2 . PtCl_4$, wird aus Wasser in orangegelben Nadeln oder Prismen erhalten, welche, obwohl wasserfrei, an der Luft blind werden. Das salzsaure Guanidin-Goldchlorid, $CH_5 N_3 HCl . AuCl_3$, bildet prachtvolle tief gelbe Nadeln.

Das schwefelsaure Guanidin, $(CH_5 N_3)_2 SO_2 (OH)_2$, krystallisirt gut; es ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Das salpetersaure Guanidin, $CH_5 N_3 NO_2 OH$, welches auch durch Umsetzen des Rhodanguanidins mit salpetersaurem Kali oder Ammoniak dargestellt werden kann, bildet zarte weisse Krystallschuppen, welche unter dem Mikroskop als abgestumpfte Tetraëder erscheinen und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Durch Erhitzen mit salpetersaurem Silber entsteht die in Nadeln krystallisirende Doppelverbindung: $CH_5 N_3 . AgONO_2$.

Das saure oxalsaure Guanidin, $CH_5 N_3 . \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + H_2O$, bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle. — Das saure chromsaure Salz krystallisirt in glänzenden, dunkel orangefarbigen Prismen.

Das rhodanwasserstoffsaure Guanidin, $CH_5 N_3 CNSH$, dessen Darstellung oben beschrieben ist, bildet breite, stark glänzende,

dünne Krystallblätter, welche sich fettig anfühlen. Sie sind leicht in Wasser und Alkohol löslich, schmelzen bei 118°, können, ohne zersetzt zu werden, auf 150° erhitzt werden. Kalte Natronlauge wirkt kaum auf das Salz ein, während Kalilauge dasselbe unter Ammoniakentwickelung zersetzt, zunächst nach der Gleichung:

$$CH_5N_3CNSH + KHO = H_3N + CNSK + \underbrace{CON_2H_4}_{\text{Harnstoff.}}$$

Ueberhaupt verhalten sich die Guanidinsalze analog, wenn sie mit Basen gekocht werden. Durch Erwärmen mit Barytwasser ist direct Harnstoff gewonnen worden; gewöhnlich wird er sofort weiter in Ammoniak und Kohlensäure zersetzt [1]).

Interessant ist das Verhalten einiger Salze des Guanidins mit organischen Säuren beim Erhitzen; es bilden sich unter Austritt von Ammoniak und Kohlensäure die von Nencki [2]) entdeckten und näher untersuchten sogenannten Guanamine.

Das einfachst zusammengesetzte Guanamin ist das durch Erhitzen des ameisensauren Guanidins auf 200° entstehende Formoguanamin [3]) (zuerst „Guanamin" genannt), $C_3H_5N_5$, dessen Bildung durch folgende Gleichung erläutert wird:

$$3\,(CH_5N_3HCOOH) = C_3H_5N_5 + 2\,HCOONH_4 + 2\,NH_3 + CO_2.$$

Das zuerst entstandene ameisensaure Ammoniak zerfällt in Kohlenoxyd, Wasser und Ammoniak. Beim Behandeln der Schmelze mit wenig kaltem Wasser bleibt das Guanamin als gelblich-weisse Masse zurück; aus seinen Salzen wird es durch Kalilauge in rhombischen Nadeln abgeschieden. Dasselbe ist in heissem Wasser leicht mit schwach alkalischer Reaction löslich; als einsäurige Base bildet es gut krystallisirende Salze, von denen das saure oxalsaure durch Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet ist.

Acetoguanamin [4]) (auch Methylenguanamin genannt), dem Guanamin homolog, $C_4H_7N_5 = (CH_2)C_3H_5N_5$, wird durch $^1/_4$ stündiges Erhitzen des essigsauren Guanidins auf 230° erhalten, und zwar entsteht das essigsaure Salz der Base neben essigsaurem Ammon, Kohlensäure und Ammoniak nach der Gleichung:

$$3\,(CH_5N_3C_2H_4O_2) = C_4H_7N_5C_2H_4O_2 + CH_3COONH_4 + 3\,NH_3 + CO_2.$$

Aus der heissen wässerigen Lösung der Schmelze fällt Kalilauge das Acetoguanamin, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist; aus heissem krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen. Als einsäurige Base bildet dasselbe schön krystallisirende Salze.

[1]) Vergl. Berl. chem. Ges. 5, 668 und 6, 1376. [2]) Daselbst 7, 775, 1584 u. 9, 228 ff. über Constitution dieser Verbindungen, daselbst S. 244. [3]) Daselbst 7, 1584. [4]) Daselbst, 7, 775; 9, 232.

Das Acetoguanamin erleidet beim Behandeln mit concentrirter Kalilauge, sowie mit starker Schwefelsäure interessante Umwandlungen; mit ersterer digerirt, geht es unter Aufnahme von Wasser und Austritt eines Moleculs Ammoniak in eine Verbindung, das Guanid, über, welches sowohl schwach basische, wie saure Eigenschaften besitzt:

$$C_4H_7N_5 + H_2O = H_3N + \underbrace{C_4H_6N_4O}_{\text{Guanid.}}$$

Wird das Acetoguanamin mit concentrirter Schwefelsäure auf 180° erhitzt, so bildet sich eine neue Verbindung, das Guanamid, nach folgender Gleichung:

$$C_4H_7N_5 + 2\,H_2O = 2\,NH_3 + \underbrace{C_4H_5N_3O_2}_{\text{Guanamid.}}$$

Das Guanamid ist eine einsäurige Base; durch Einwirkung von Salpetersäure geht dasselbe in Cyanursäure über:

$$C_4H_5N_3O_2 + 4\,O = H_2O + CO_2 + \underbrace{C_3H_3N_3O_3}_{\text{Cyanursäure.}}$$

Propylenguanamin[1]), $C_6H_{11}N_5 = (C_3H_6)C_3H_5N_5$, entsteht, wie seine niederen Homologen, durch Erhitzen von (normal-) buttersaurem Guanidin auf 220 bis 230° neben buttersaurem Ammoniak, Kohlensäure und Ammoniak. Die aus der heissen wässerigen Lösung der Schmelze durch Natronlauge gefällte Base krystallisirt in rectangulären Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich; sie wird aus ihren Salzen durch Ammoniak nicht gefällt.

Isopropylenguanamin[2]), von gleicher Zusammensetzung, entsteht beim Erhitzen des isobuttersauren Guanidins; es ist schwerer in Wasser löslich, als die isomere Verbindung, wird auch durch Ammoniak aus seinen Salzen gefällt. Beide sind einsäurige Basen.

Butylenguanamin[3]), $C_7H_{13}N_5 = (C_4H_8)C_3H_5N_5$, krystallisirt in glänzenden weissen rhombischen Nadeln vom Schmelzpunkt 172°, welche erst bei 127° erstarren; es wird durch Erhitzen des valeriansauren Guanidins, wie die anderen Guanamine, gewonnen. Endlich ist noch Amylenguanamin, $(C_5H_{10})C_3H_5N_5$, durch Erhitzen des capronsauren Guanidins dargestellt worden; es bildet quadratische, bei 178° schmelzende Pyramiden und ist eine einsäurige Base.

[1]) Berl. chem. Ges. 9, 228. [2]) Daselbst 9, 231. [3]) Bandrowski, Berl. chem. Ges. 9, 240.

Substitutionsproducte des Guanidins.

In neuerer Zeit sind zahlreiche Körper dieser Art, Guanidine, in welchen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind, dargestellt worden; manche waren schon länger bekannt, ohne dass man die nahen Beziehungen zum Guanidin selbst aufgefunden hatte. Dies gilt von dem einfachsten Abkömmling, dem Methylguanidin.

$$\text{Methylguanidin, } C_2H_7N_3 = C(NCH_3)\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}.$$

Methyluramin (Dessaignes); Carbomethyltriamin (A. W. Hofmann).

Das Methylguanidin ist eine starke, einsäurige Base, ätzend und ammoniakalisch schmeckend; es treibt Ammoniak aus dessen Salzen in der Kälte aus, fällt Quecksilber-, Kupfer-, Blei-, Silber-, Thonerde- und Eisenlösungen. Die in den drei letzteren hervorgebrachten Niederschläge lösen sich im Ueberschuss der Base.

Das Methylguanidin ist zuerst in Verbindung mit Oxalsäure von Dessaignes[1]) durch Erhitzen einer wässrigen Kreatin- oder Kreatininlösung (über Kreatin etc. s. unten) mit Quecksilberoxyd gewonnen worden. Bei dieser Reaction entwickelt sich Kohlensäure, während gleichzeitig ein brenzlicher Geruch auftritt. Durch Zusatz von Kalkmilch wird die Base frei gemacht und nach dem Verdunsten des Filtrats im Vacuum als farbloser zerfliesslicher Rückstand erhalten.

Durch Behandeln mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure[2]) wird das Kreatin in gleicher Weise oxydirt; man erhält hierbei schwefelsaures Methylguanidin. Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{C_4H_9N_3O_2}_{\text{Kreatin}} + 3\,O = H_2O + 2\,CO_2 + C_2H_7N_3.$$

Auch durch Erwärmen von Kreatinin mit übermangansaurem Kali[3]) auf 50^0 bis 60^0 entsteht oxalsaures Methylguanidin neben Oxalsäure:

$$\underbrace{2\,C_4H_7N_3O}_{\text{Kreatinin}} + 4\,H_2O + 4\,O = \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + \begin{matrix}COOC_2H_8N_3\\COOC_2H_8N_3\end{matrix}$$

Entsprechend der Synthese des Guanidins aus Cyanamid und Chlor- oder Jodammonium (s. S. 557) hat Erlenmeyer[4]) das salzsaure Methylguanidin aus Cyanamid und salzsaurem Methylamin dargestellt. Die so erhaltene Base stimmt in ihren Eigenschaften wesentlich mit der aus

[1]) Ann. Chem. Pharm. 92, 407. [2]) Daselbst 97, 340. [3]) Neubauer, daselbst 119, 46. [4]) Berl. chem. Ges. 3, 896.

Kreatin gewonnenen überein; nur das Platinchloriddoppelsalz scheint eine andere Krystallform zu besitzen.

Ganz analog ist die Entstehung eines wohl isomeren chlorwasserstoffsauren Methylguanidins aus Methylcyanamid und Chlorammonium [1]).

Mit Barytwasser oder Kalilauge erhitzt, zersetzt sich das Methylguanidin unter Entwickelung von Ammoniak und Methylamin, während gleichzeitig kohlensaures Salz entsteht. Wahrscheinlich ist das erste Product Harnstoff, welcher dann weiter zerlegt wird:

$$C_2H_7N_3 + H_2O = CO(NH_2)_2 + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Durch Erhitzen von Methylguanidin mit Monochloressigsäure erhält man eine Chlorverbindung, welche nach dem Kochen mit Bleioxydhydrat eine zweisäurige Base, $C_4H_{11}N_3O_3$, von Huppert Glycolylmethylguanidin genannt, liefert.

Salze des Methylguanidins. Dieselben werden am besten aus dem oxalsauren Salz durch Umsetzen mit den entsprechenden Kalksalzen dargestellt. Das salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure Methylguanidin krystallisiren und besitzen schwach alkalische Reaction. Das salzsaure Methylguanidin-Platinchlorid,

$$[C_2H_7N_3 . HCl]_2PtCl_4,$$

bildet, je nach der Darstellungsweise der Base verschieden gestaltete orangefarbene Krystalle. Das oxalsaure Methylguanidin,

$$\begin{matrix} COOC_2H_8N_3 \\ COOC_2H_8N_3 \end{matrix} + 2H_2O,$$

krystallisirt in abgeplatteten durchsichtigen Prismen, welche bei 100° alles Wasser verlieren und undurchsichtig werden.

Guanidine, welche mehr, als ein Methylradical enthalten, sind bisher nicht dargestellt.

Triäthylguanidin (Carbotriäthyltriamin), $C(C_2H_5)_3H_2N_3 . H_2O$.

Das einfachste Substitutionsproduct, Aethylguanidin, ist bis jetzt nicht bekannt. Die Einwirkung von Jodäthyl auf Guanidin, welche dasselbe vielleicht liefern wird, ist noch nicht studirt worden. Basen von der Zusammensetzung des Triäthylguanidins sind auf verschiedenen Wegen erhalten worden; ob dieselben isomer oder identisch sind, ist noch nicht mit aller Schärfe bewiesen.

Die Reaction, bei welcher die Entstehung der Base zuerst beobachtet wurde, ist die Einwirkung von Natriumäthylat auf Cyansäureäthyläther [2]), bei welcher, wie schon S. 36 erwähnt, auch Triäthylamin entsteht.

[1]) Tawildarow, Berl. chem. Ges. 5, 477. [2]) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 10, 383, 13, 239 und namentlich 14, 515.

Das Triäthylguanidin scheint sich dann zu bilden, wenn in Folge der sehr heftigen Reaction der Cyansäureäther in den polymeren Cyanursäureäther übergegangen ist. Zur Darstellung des Triäthylguanidins erhitzt man in einem Destillationsapparat vorsichtig ein Gemenge von Cyanursäureäthyläther und Natriumäthylat; Aethylen entweicht in Menge, und in der Vorlage condensirt sich eine stark alkalische Flüssigkeit, welche neben Alkohol, Aethylamin und einem intermediären Product, $C_8H_{17}O_2N_3$ (Triäthylbiuret s. S. 533), das Triäthylguanidin, als stark basisches Oel, enthält. Man stellt das gut krystallisirende jodwasserstoffsaure Salz am besten durch Sättigen des Oels mit Jodwasserstoff dar.

Die Bildung der Base muss im Sinne folgender Gleichung aufgefasst werden:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\(CO)_3\end{matrix}\right\}N_3 + 4\,NaOH = 2\,CO\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} + [C(C_2H_5)_3H_2N_3 + H_2O].$$

Das freie Alkali entsteht durch Zersetzung des Natriumäthylats bei der hohen Temperatur.

A. W. Hofmann [1]) hat nach seinen, bei der Entschwefelung von Diphenylsulfoharnstoff in Gegenwart von Anilin (vergl. S. 547) gemachten, Erfahrungen in ganz entsprechender Weise durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Diäthylsulfoharnstoff und Aethylamin mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd ein Triäthylguanidin erhalten, welches mit dem aus Cyanursäureäther gewonnenen wahrscheinlich identisch ist. Nachdem vom entstandenen Schwefelquecksilber abfiltrirt ist, werden durch Eindunsten Alkohol und Aethylamin verjagt. Die zurückbleibende, stark alkalische Flüssigkeit erstarrt allmälig an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure. Die obige Reaction wird leicht verständlich durch die Gleichung:

$$CSN_2(C_2H_5)_2H_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = H_2S + C(C_2H_5)_3H_2N_3.$$

Nach dieser Reaction erhält das Triäthylguanidin die rationelle Formel:

$$C(NC_2H_5)(NHC_2H_5)_2.$$

Der Versuch, Diäthylsulfoharnstoff bei Gegenwart von Ammoniak zu entschwefeln, um Diäthylguanidin zu gewinnen, gelingt nicht.

Endlich hat A. W. Hofmann durch Einwirkung von Aethylamin auf Chlorpikrin [2]) ein triäthylirtes Guanidin dargestellt, jedoch nicht näher beschrieben.

Das aus Cyanursäureäther dargestellte Triäthylguanidin destillirt bei hoher Temperatur unter partieller Zersetzung und zwar zerfällt es dabei in Aethylamin und α-Diäthylharnstoff:

$$C(C_2H_5)_3H_2N_3\,.\,H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO(NHC_2H_5)_2.$$

[1]) Berl. chem. Ges. 2, 600. [2]) Daselbst S. 602.

Dies Verhalten zeigt, dass das eine Molecül Wasser sehr fest mit dem Triäthylguanidin verbunden ist.

Von den Salzen der einsäurigen Base sind das jodwasserstoffsaure und die Doppelsalze des salzsauren mit Platinchlorid und Goldchlorid dargestellt, jedoch nicht näher beschrieben.

Die phenylhaltigen Abkömmlinge des Guanidins, deren Bildungsweise schon an verschiedenen Stellen erwähnt ist, sind ziemlich genau untersucht; einige derselben, z. B. das sogenannte Melanilin (Diphenylguanidin), sowie das Carbotriphenyltriamin, beide von A. W. Hofmann entdeckt, sind schon lange bekannt, aber erst in neuerer Zeit als Derivate des Guanidins angesprochen (zuerst von Hofmann, Berl. acad. Ber. 1866, 148.) Obgleich die Literatur der letzten Jahre sehr zahlreiche Arbeiten über die in Rede stehenden Verbindungen aufweist, so fehlt es doch nicht an Unklarheiten und Lücken, wie sich aus der Specialbeschreibung ergeben wird.

Ein Monophenylguanidin, zu dessen Darstellung es an Methoden gewiss nicht fehlen wird, ist bisher nicht beschrieben.

Diphenylguanidin, Melanilin.

Zusammensetzung: $C_{13}H_{13}N_3 = C(NH)''(NHC_6H_5)_2$.

Diese als Melanilin beschriebene Base, von A. W. Hofmann[1]) 1848 entdeckt, ist der zuerst bekannte Repräsentant von Guanidinabkömmlingen gewesen. Später hat Hofmann geglaubt, zwei dem Melanilin isomere Verbindungen dargestellt zu haben; jedoch ist das eine aus dem Diphenylsulfoharnstoff dargestellte Diphenylguanidin zweifelsohne identisch[2]) mit dem Melanilin, das zweite Product[3]), welches durch Erhitzen von salzsaurem Guanidin mit Anilin gewonnen wurde, ist als Diphenylharnstoff erkannt worden.

Das Diphenylguanidin krystallisirt aus Alkohol in langen weissen, bei 147° schmelzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol, sowie in Aether ziemlich leicht löslich (1 Thl. löst sich in 10 bis 11 Thln. 90 proc. Alkohols). — Zur Darstellung[4]) des Diphenylguanidins leitet man trocknes und von Chlor befreites Chlorcyan in ebenfalls trocknes Anilin; unter Erwärmung verdickt sich dasselbe, und um das Product flüssig zu erhalten, muss von Zeit zu Zeit erwärmt werden. Das bräunliche Harz, welches resultirt, wird mit Wasser ausgekocht, und das gelöste salzsaure Diphenylguanidin mit Kalilauge zersetzt. Die freie Base, welche als weisser Niederschlag ausgefällt wird, kann nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus Alkohol umkrystallisirt werden. Das salzsaure Diphenylguanidin bildet sich nach der Gleichung:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 67, 129. [2]) Weith und Schröder, Berl. chem. Ges. 7, 937. [3]) A. W. Hofmann, daselbst 1, 147 u. 7, 950. [4]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 67, 129.

$$2 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CNCl = C_{13}H_{13}N_3 . HCl.$$

Zweckmässig lässt sich das Diphenylguanidin aus dem Diphenylsulfoharnstoff (S. 546) darstellen [1]) und zwar durch Digeriren desselben mit alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd; die Entschweflung erfolgt sehr leicht nach der Gleichung:

$$CS(NHC_6H_5)_2 + NH_3 + PbO = PbS + H_2O + C(NH)(NHC_6H_5)_2.$$

Das Diphenylguanidin bildet sich auch durch Behandeln des Monophenylsulfoharnstoffs mit Bleioxyd und Anilin in alkoholischer Lösung. Durch Erhitzen von Cyananilid (vergl. S. 212) mit salzsaurem Anilin entsteht dasselbe Diphenylguanidin in Verbindung mit Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl = C_{13}H_{13}N_3HCl.$$

Die Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin (s. oben) ist ohne Zweifel auf die gleiche Reaction zurückzuführen, indem das im ersten Stadium entstandene Cyananilid sich sofort mit dem gleichzeitig gebildeten salzsauren Anilin vereinigt. Endlich sei erwähnt, dass Diphenylguanidin durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Anilin auf Knallquecksilber [2]) entsteht.

Das Diphenylguanidin geht durch mehrstündiges Erhitzen [3]) auf 170 bis 180^0 unter Verlust von Ammoniak und Anilin in ein, allmälig krystallinisch werdendes, Harz über, wahrscheinlich Tetraphenylmelamin, $C_3N_3 \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3$:

$$3\,C_{13}H_{13}N_3 = H_3N + 2 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + C_{27}H_{22}N_6.$$

Wird Diphenylguanidin mit starker Salzsäure auf 250^0 erhitzt, so spaltet es sich unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure, Ammoniak und Anilin:

$$C_{13}H_{13}N_3 + 2\,H_2O = CO_2 + NH_3 + 2 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Mit Schwefelkohlenstoff auf 100^0 erhitzt geht es in Sulfocarbanilid über, während gleichzeitig rhodanwasserstoffsaures Diphenylguanidin entsteht:

$$2\,C_{13}H_{13}N_3 + CS_2 = CS(NHC_6H_5)_2 + C_{13}H_{13}N_3(CNSH).$$

Die durch Einwirkung von Chlor, Brom und Cyan entstehenden Derivate sind unten beschrieben.

Die Salze des Diphenylguanidins, welches eine schwache einsäurige Base ist, sind meist krystallinisch, von äusserst bitterem

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 687. [2]) Steiner, daselbst 7, 1246. [3]) A. W. Hofmann, daselbst 7, 1737.

Geschmack, in Wasser ziemlich löslich. Das salzsaure Diphenylguanidin, welches sehr schwierig krystallisirt, bildet mit Chlorgold ein Doppelsalz, $C_{13}H_{13}N_3HCl \cdot AuCl_3$, welches in goldglänzenden Nadeln anschiesst. Das salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure Diphenylguanidin krystallisiren leicht.

Derivate des Diphenylguanidins.

Dichlormelanilin [1], $C_{13}H_{11}Cl_2N_3 = C(NH)(NHC_6H_4Cl)_2$.

Die salzsaure Verbindung dieser Base bildet sich durch allmäligen Zusatz von Chlorwasser zu salzsaurem Diphenylguanidin, bis die eintretende Trübung nicht mehr verschwindet. Die Base selbst wird durch Ammoniak weiss gefällt und aus Alkohol in Krystallblättchen erhalten. — Das Dibrommelanilin [2], $C_{13}H_{11}Br_2N_3$, analog der Chlorverbindung dargestellt, bildet weisse Schuppen. — Salzsaures Dijodmelanilin, $C_{13}H_{11}J_2N_3HCl$, entsteht durch Einleiten von Chlorcyan in Parajodanilin (S. 149); die durch Kali ausgefällte Base ist amorph. — Salzsaures Dinitromelanilin, $C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3HCl$, bildet sich entsprechend durch Einwirkung von Chlorcyan auf in Aether gelöstes Metanitranilin (S. 154); aus der wässerigen Lösung des Rückstandes fällt Ammoniak die Base schwefelgelb; sie wird aus siedendem Alkohol als goldglänzende Krystallmasse gewonnen.

Dicyanmelanilin [3], $C_{13}H_{13}N_3(CN)_2$, scheidet sich in gelblichen seideglänzenden Nadeln aus einer mit Cyangas behandelten alkoholischen Lösung des Diphenylguanidins aus; es ist eine schwache, sehr unbeständige Base. Mit Säuren, z. B. Salzsäure, erleidet dasselbe schnell eine Umwandlung, indem sich Melanoximid, $C_{15}H_{11}N_3O_2$, bildet nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{13}N_3(CN)_2 + 2H_2O + 2HCl = C_{15}H_{11}N_3O_2 + 2NH_4Cl.$$

Durch Kochen des Melanoximids mit alkoholischer Salzsäure entsteht Diphenylparabansäure.

Mononitrodiphenylguanidin, $CH_3(C_6H_4NO_2)C_6H_5N_3$, bildet sich durch Entschwefelung einer alkoholisch ammoniakalischen Lösung des S. 548 beschriebenen Paranitrophenylphenylsulfoharnstoffs; es wird in gelben, bei 132° schmelzenden Krystallen gewonnen.

[1] A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 67, 146. [2] Hofmann, daselbst S. 148. [3] Hofmann, daselbst S. 160 u. 74, 1.

Triphenylguanidin, $C_{19}H_{17}N_3 = CH_2(C_6H_5)_3N_3$.

Als isomere Triphenylguanidine hat man drei Verbindungen zu betrachten: das schon länger bekannte, von A. W. Hofmann 1858 entdeckte Carbotriphenyltriamin, das α- und das β-Triphenylguanidin. Die Bildungs- und Zersetzungsweisen derselben haben ihre Constitution einigermaassen aufgeklärt.

Carbotriphenyltriamin, von Hofmann[1]) zuerst dargestellt, von Weith[2]) neuerdings untersucht, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, vierseitigen Tafeln, ist in Wasser fast gar nicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich. Zu seiner Darstellung wird Vierfach-Chlorkohlenstoff, CCl_4, mit dem dreifachen Volum Anilin 30 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 170 bis 180° erhitzt; der dunkle Röhreninhalt, welcher neben salzsaurem Carbotriphenyltriamin einen Farbstoff enthält, wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung durch Kalilauge gefällt, und der, viel Anilin einschliessende, ölige Niederschlag längere Zeit mit Wasser gekocht. Die schliesslich erstarrte Lösung reinigt man durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol. Die Bildung des salzsauren Carbotriphenyltriamins erfolgt nach der Gleichung:

$$CCl_4 + 3 \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = C_{19}H_{17}N_3 . HCl + 3\,HCl.$$

Die freie Base ist einsäurig; ihre noch wenig untersuchten Salze krystallisiren gut; das salzsaure bildet glänzende Tafeln und ist mit neutraler Reaction in Wasser ziemlich schwer, leichter in Salzsäure löslich. Durch Erhitzen des Carbotriphenyltriamins mit concentrirter Salzsäure auf 195° zerfällt es glatt in Kohlensäure und Anilin:

$$C_{19}H_{17}N_3 + 2\,H_2O = CO_2 + 3 \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Ebenso wirkt Kalihydrat bei 250°. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt die Bildung von Sulfanilsäure aus dem primär entstandenen Anilin. Dies Verhalten stimmt genau mit dem des isomeren α-Triphenylguanidins überein; man darf daraus schliessen, dass die drei Phenylradicale gleichartig auf die drei Stickstoffatome vertheilt sind.

α-Triphenylguanidin, $C(NC_6H_5)''(NHC_6H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 141° (Hofmann), 143° (Weith); es ist in Wasser nicht löslich. Bei seiner Darstellung geht man am zweckmässigsten von dem Diphenylsulfoharnstoff (S. 546) aus, welcher bei Gegenwart von Anilin leicht unter Bildung des α-Triphenylguanidins entschwefelt wird im Sinne der Gleichung:

1) Jahresber. d. Chem. 1858. 351. 2) Berl. chem. Ges. 10, 358.

$$CS(NHC_6H_5)_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = C(NC_6H_5)''(NHC_6H_5)_2 + H_2S.$$

Am einfachsten verfährt man so, dass Diphenylsulfoharnstoff mit einem Ueberschuss von Anilin erhitzt wird [1]); nach Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung wird die krystallinische Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Ein Zusatz von Bleioxyd beschleunigt die Reaction. — Auch durch alkoholische Jodlösung [2]) wird eine heisse alkoholische Lösung des Diphenylsulfoharnstoffs sofort unter Abscheidung von Schwefel zersetzt derart, dass sich ausser dem jodwasserstoffsauren Salz der Base Phenylsenföl bildet:

$$2\,CS(NHC_6H_5)_2 + J_2 = C_{19}H_{17}N_3.HJ + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\} N + HJ.$$

α-Triphenylguanidin entsteht aus dem Sulfocarbanilid schon durch Erhitzen auf 160° (neben Anilin und Phenylsenföl; vergl. S. 547).

Das durch geeignete Entschwefelung (S. 547) aus dem Diphenylsulfoharnstoff entstehende Carbodiphenylimid, $C(NC_6H_5)''_2$ (isomer mit Diphenylcyanamid S. 213), vereinigt sich direct mit Anilin [3]) zu α-Triphenylguanidin:

$$C(NC_6H_5)''_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = C(NC_6H_5)''(NHC_6H_5)_2.$$

Statt des Diphenylsulfoharnstoffs kann man sich zur Gewinnung des α-Triphenylguanidins auch des α-Diphenylharnstoffs [4]) (S. 521) bedienen; durch Erhitzen gleicher Molecüle desselben und von Anilin mit $1/_3$ Mol. Dreifach-Chlorphosphor erhält man eine gute Ausbeute an der salzsauren Verbindung der Base:

$$3\,CO(NHC_6H_5)_2 + 3 \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + PCl_3 = C_{19}H_{17}N_3.HCl + HPO(OH)_2 + 2\,HCl.$$

Salzsaures α-Triphenylguanidin wird auf gleiche Weise gebildet durch Einleiten von mit Dreifach-Chlorphosphordampf beladener Kohlensäure in erhitztes Anilin. Man kann sich denken, dass der Dreifach-Chlorphosphor wasserentziehend wirkt; das aus dem Diphenylharnstoff zuerst entstehende Carbodiphenylimid vereinigt sich dann mit dem überschüssigen Anilin in der oben angegebenen Weise.

Das α-Triphenylguanidin verhält sich, wie S. 567 erwähnt, gegen Säuren, sowie Alkalien beim starken Erhitzen genau wie das isomere Carbotriphenyltriamin. Nach den Entstehungsweisen des ersteren kommt diesem unbedingt die Formel:

$$C(NC_6H_5)''(NHC_6H_5)_2$$

zu. — Das α-Triphenylguanidin zerfällt, auf 200° erhitzt, glatt in

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 457. [2]) Hofmann, daselbst S. 453. [3]) Weith, Berl. chem. Ges. 6, 1398. [4]) Merz u. Weith daselbst 2, 621.

Anilin und Carbodiphenylimid, also in seine beiden Componenten (s. vor. S.); die Producte der trocknen Destillation des Carbotriphenyltriamins sind weit complicirtere (Anilin, Blausäure, Ammoniak und Benzonitril). — Mit Schwefelkohlenstoff auf 160⁰ erhitzt, geht α-Triphenylguanidin glatt in Phenylsenföl und Sulfocarbanilid über:

$$C(NC_6H_5)''(NHC_6H_5)_2 + CS_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + CS(NHC_6H_5)_2.$$

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei 170⁰ wird ebenfalls Sulfocarbanilid neben Anilin gebildet. — Cyangas[1]) wird von einer alkoholischen Lösung des α-Triphenylguanidins reichlich absorbirt unter Bildung von Cyantriphenylguanidin, $C_{19}H_{17}N_3(CN)_2$, welches durch Säuren leicht unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt wird.

Das α-Triphenylguanidin bildet als einsäurige Base gut krystallisirende Salze; das chlorwasserstoffsaure, $C_{19}H_{17}N_3HCl + H_2O$, wird in keilförmigen, grossen Krystallen erhalten; es löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction.

Paratrichlorphenylguanidin[2]), $CH_2(C_6H_4Cl)_3N_3$, krystallisirt in langen Nadeln (Schmelzpunkt 120⁰), welche in Wasser unlöslich sind; es bildet schön krystallisirende Salze. Das jodwasserstoffsaure wird erhalten durch Einwirkung von Jod auf die alkoholische Lösung von Paradichlorphenylsulfoharnstoff (S. 548) neben Parachlorphenylsenföl. — Durch Einwirkung von Säureanhydriden[3]) auf α-Triphenylguanidin entstehen Abkömmlinge desselben mit Säureradicalen, z. B. Diacetyltriphenylguanidin, $C(CH_3CO)_2(C_6H_5)_3N_3$, welches glänzende, bei 131⁰ schmelzende Krystalle bildet.

β-Triphenylguanidin[4]), die dritte isomere Verbindung, welcher nach Bildungs- und Zersetzungsweisen die rationelle Formel:

$$C(NH)''\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}\right.$$

zukommt, krystallisirt aus Alkohol in grossen, bei 131⁰ schmelzenden Tafeln; es ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Zu seiner Darstellung wird Phenylcyanamid (S. 212) mit überschüssigem salzsauren Diphenylamin (S. 190) zwei Stunden lang auf 110⁰ erhitzt, das Product sodann mit Wasser ausgekocht, und aus der Lösung das β-Triphenylguanidin als anfänglich klebrige Masse durch Natronlauge ausgefällt.

Die Bildung der salzsauren Verbindung erklärt sich durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl = C(NH)\left\{\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NHC_6H_5\end{matrix}\right. . HCl.$$

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 3, 764. [2]) Beilstein u. Kurbatow, daselbst 7, 1491. [3]) Creath, daselbst 8, 383. [4]) Weith u. Schröder, daselbst 8, 294.

Die Umwandlungen, welche das β-Triphenylguanidin durch starke Säuren resp. Alkalien erleidet, stehen im Einklange mit der oben aufgestellten Formel. Concentrirte Salzsäure oder Kalihydrat bewirken bei 260⁰ den Zerfall der Verbindung in Kohlensäure, Diphenylamin, Anilin und Ammoniak:

$$C(NH)''\left\{\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\ NHC_6H_5\end{matrix}\right. + 2H_2O = CO_2 + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N + H_3N.$$

Durch Erhitzen des β-Triphenylguanidins mit Schwefelkohlenstoff auf 150⁰ entstehen neben dem rhodanwasserstoffsauren Salz des ersteren Phenylsenföl und Diphenylamin.

Als einsäurige Base bildet das β-Triphenylguanidin schön krystallisirende Salze. Das chlorwasserstoffsaure, $C_{19}H_{17}N_3 . HCl + H_2O$, krystallisirt in dicken Tafeln oder Prismen und ist in Wasser löslicher, als das Salz des α-Triphenylguanidins.

Diphenyläthylguanidin[1], $C_{15}H_{17}N_3 = C(NC_6H_5)''\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\ NHC_2H_5\end{matrix}\right.$, wird als pflasterartige, allmälig krystallinisch werdende Masse aus seiner salzsauren Lösung durch Natronlauge gefällt; es entsteht durch directe Vereinigung von Carbäthylphenylimid[2], $C\left\{\begin{matrix}NC_6H_5\\ NC_2H_5\end{matrix}\right.$, mit Anilin:

$$C\left\{\begin{matrix}(NC_6H_5)''\\ (NC_2H_5)''\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N = C(NC_6H_5)''\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\ NHC_2H_5\end{matrix}\right. .$$

Wird das Diphenyläthylguanidin mit Kalihydrat stark erhitzt, so zerfällt es unter Aufnahme der Elemente von 2 Mol. Wasser in Kohlensäure, Anilin und Aethylamin; diese Zersetzung spricht für die oben aufgestellte Formel.

Diphenyltolylguanidin[3], $C_{20}H_{19}N_3 = C(NC_7H_7)''\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\ NHC_6H_5\end{matrix}\right.$, bildet sich in Verbindung mit Salzsäure durch Erhitzen von gleichen Molecülen Diphenylharnstoff und Paratoluidin mit $^1/_3$ Mol. Dreifach-Chlorphosphor (vergl. die analoge Darstellung von α-Triphenylguanidin S. 568).

Tetraphenylguanidin[4], $C_{25}H_{21}N_3 = C(NH)\left\{\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\ N(C_6H_5)_2\end{matrix}\right.$, das einzige genauer untersuchte, vierfach substituirte Derivat des Guanidins, krystallisirt in wohl ausgebildeten, glänzenden Octaëdern vom Schmelzpunkt 130 bis 131⁰; es ist in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether ziemlich löslich. Zu seiner Darstellung leitet man in geschmolzenes Diphenylamin trocknes Chlorcyan; die Masse wird erst violett, dann blau;

[1]) Weith, Berl. chem. Ges. 8, 1531. [2]) Dasselbe wird durch Entschwefelung des Aethylphenylsulfoharnstoffs (S. 545) mittelst Bleioxyds in Benzollösung gewonnen. [3]) Merz u. Weith, Berl. chem. Ges. 2, 621. [4]) Weith, daselbst 7, 843.

aus ihrer salzsauren Lösung scheidet Natronlauge die freie Base amorph ab; sie wird am besten aus Ligroïn umkrystallisirt.

Die Zersetzung derselben mit Salzsäure bei 340°, sowie mit Kalihydrat bei 200° spricht für die oben gegebene Formel; denn durch beide Agentien findet Spaltung in Kohlensäure, Ammoniak und Diphenylamin statt im Sinne der Gleichung:

$$C(NH)[N(C_6H_5)_2]_2 + 2\,H_2O = CO_2 + NH_3 + 2\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Was die Entstehung der Base betrifft, so ist anzunehmen, dass sich zuerst durch Einwirkung des Chlorcyans Diphenylcyanamid (S. 213) bildet, welches sich mit dem Diphenylamin vereinigt:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\CN\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N = C(NH)\left\{\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}\right..$$

Die Salze des einsäurigen Tetraphenylguanidins sind meist schwer in Wasser löslich; das salzsaure, $C_{25}H_{21}N_3HCl + 5\,H_2O$, bildet leicht verwitternde, rhombische Tafeln; das salpetersaure,

$$C_{25}H_{21}N_3HONO_2,$$

krystallisirt in sehr schwer löslichen Nadeln.

Paraditolylguanidin[1]), wahrscheinlich identisch mit Metoluidin[2]).

Zusammensetzung: $C_{15}H_{17}N_3 = C(NH)''(NHC_7H_7)_2$.

Das Paraditolylguanidin krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 168°; es ist in Wasser unlöslich. Zu seiner Darstellung wird Paraditolylsulfoharnstoff mit Bleioxyd in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung behandelt (Hofmann):

$$CS(NHC_7H_7)_2 + PbO + H_3N = PbS + H_2O + C(NH)''(NHC_7H_7)_2.$$

Durch Einwirkung von Chlorcyan auf Paratoluidin bildet sich salzsaures Metoluidin, aus dessen wässeriger Lösung die freie Base durch Kalilauge gefällt wird. Salze derselben sind nicht näher beschrieben.

Paratritolylguanidin[3]), $C(NC_7H_7)(NHC_7H_7)_2$, durch Entschwefelung des Paraditolylsulfoharnstoffs (S. 549) mittelst Bleioxyds bei Gegenwart von Paratoluidin oder mittelst alkoholischer Jodlösung zu erhalten, überhaupt nach denselben Methoden, wie das α-Triphenylguanidin, dargestellt, bildet bei 123° schmelzende Nadeln.

Orthotritolylguanidin[4]), isomer mit der vorigen Verbindung, analog aus dem Orthoditolylsulfoharnstoff oder aus dem Orthoditolylharn-

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 1739. [2]) Wilson, Ann. Chem. Pharm. 77, 218. [3]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 459, s. ferner Merz u. Weith, Zeitschr. Chem. 1868, 513, 609. [4]) Girard, Berl. chem. Ges. 6, 445.

stoff (S. 524) durch Erhitzen mit Orthotoluidin und Phosphorchlorür dargestellt, bildet Aggregate von Nadeln, welche nahe über 100⁰ schmelzen.

Dibenzylguanidin[1], $C(NH)[NH(CH_2C_6H_5)]_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 100⁰ schmelzenden Blättern, ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich; seine salzsaure Verbindung wird gewonnen durch Einleiten von Chlorcyan in trocknes Benzylamin oder Erhitzen von Benzylcyanamid (S. 278) in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Benzylamin:

$$\left.\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(CH_2C_6H_5)\\H_3\end{matrix}\right\}NCl = C\,(NH)(NHC_7H_7)_2HCl.$$

Die Salze des Dibenzylguanidins sind in Wasser schwer löslich und krystallisiren gut.

Dixylylguanidin[2] (Mexylidin), $C(NH)(NHC_8H_9)_2$, bildet feine, bei 156 bis 158⁰ schmelzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind; es wird gewonnen durch Entschwefelung von Dixylylsulfoharnstoff (S. 549) in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Bleioxyd. — Die Salze der einsäurigen Base krystallisiren nicht gut.

Dinaphtylguanidin[3] (Menaphtylamin[4]), $C\,(NH)(NHC_{10}H_7)_2$, krystallisirt in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 200⁰; es ist in Wasser fast nicht, in Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich. Zu seiner Darstellung wird Chlorcyan in geschmolzenes α-Naphtylamin geleitet, und die sich verdickende Masse durch Erwärmen geschmolzen erhalten. Aus der heissen wässerigen Lösung derselben fällt Kalilauge die Base, welche nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wird. — Mit Cyangas in alkoholischer Lösung behandelt, erleidet das Dinaphtylguanidin eine analoge Umwandlung, wie Diphenylguanidin (s. dieses); es bildet sich Cyandinaphtylguanidin, welches sich in dunkelgelben Krystallen abscheidet.

Naphtyldiphenylguanidin[5], $C(NC_{10}H_7)(NHC_6H_5)_2$, durch Entschwefelung einer alkoholischen Lösung von Diphenylsulfoharnstoff und α-Naphtylamin mit Bleioxyd entstehend, bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 155⁰.

[1] Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 695. [2] A. W. Hofmann, daselbst 9, 1295 und Genz, daselbst 2, 687 u. 3, 227. [3] Perkin, Ann. Chem. Pharm. 98, 236. [4] In neuerer Zeit ist diese Bezeichnung der Base, $\left.\begin{matrix}C_{11}H_9\\H_2\end{matrix}\right\}N$, von Hofmann gegeben worden, s. Berl. chem. Ges. 1, 100. [5] Tiemann, Berl. chem. Ges. 3, 7.

Glycocyamin, Kreatin und verwandte Verbindungen.

Im Anschluss an das Guanidin und seine Derivate sollen das von Strecker entdeckte Glycocyamin, sowie das schon länger bekannte Kreatin und verwandte Verbindungen abgehandelt werden, welche nach ihren Reactionen als Guanidinabkömmlinge betrachtet werden können [1]). Während das Kreatin, sowie das aus diesem entstehende Kreatinin Producte des thierischen Stoffwechsels sind, konnten die homologen Verbindungen derselben bisher nur auf künstlichem Wege gewonnen werden.

Glycocyamin [2]), $C_3H_7N_3O_2 = C(NH)\begin{cases}NH_2\\ NHCH_2COOH\end{cases}$.

Nach dieser Constitutionsformel [3]) ist Glycocyamin Guanidin, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical $(CH_2COOH)'$ (= Essigsäure — 1 Atom Wasserstoff) ersetzt ist [4]).

Nach einer anderen Auffassung [5]), welche, obwohl mit einigen Reactionen im Einklang, sich dennoch nicht stichhaltig erwiesen hat, ist Glycocyamin ein Harnstoffderivat und zwar Amidoacetylharnstoff, d. i. Harnstoff mit dem Radical des Glycocolls: $\left.\begin{matrix}CONH_2\\ (CH_2NH_2CO)\\ H\end{matrix}\right\}N$.

Das Glycocyamin bildet farblose, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol fast nicht lösliche Krystalle; es entsteht durch directe Vereinigung von Glycocoll mit Cyanamid:

$$CH_2NH_2COOH + \left.\begin{matrix}CN\\ H_2\end{matrix}\right\}N = C_3H_7O_2N_3.$$

Man erhält die Verbindung durch Stehenlassen von wässerigem Glycocoll mit Cyanamid.

Das Glycocyamin besitzt, wenn auch nur schwach, doch deutlich basische Eigenschaften; durch Behandeln mit trockner Salzsäure entsteht das Salz: $C_3H_7O_2N_3HCl$, welches rhombische Säulen bildet und sich mit Platinchlorid zu einem Doppelsalz, $(C_3H_7O_2N_3HCl)_2 . PtCl_4 + 3 H_2O$, vereinigt. — Das Glycocyamin zeigt jedoch auch den Charakter einer

[1]) Erörterungen über die Constitution dieser Verbindungen siehe am Schluss dieses Abschnitts S. 582. [2]) Strecker, Jahresber. d. Chem. 1861, 530. [3]) Vergl. Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. **146**, 258. [4]) Man könnte ebenso Glycocyamin von der Amidoessigsäure ableiten, in welcher ein Atom Wasserstoff durch das dem Guanidin eigenthümliche Radical $[C(NH)NH_2]'$ substituirt ist: $CH_2NH(CNHNH_2)COOH$. [5]) Kolbe, Journ. pr. Ch. [2] **1**, 303.

schwachen Säure, da es ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthält; es zeigt also ein der Amidoessigsäure analoges Verhalten. Das Kupfersalz, $(C_3H_6O_2N_3)_2Cu$, wird als blauer Niederschlag durch Erwärmen von Glycocyaminlösung mit essigsaurem Kupfer gewonnen.

Glycocyamidin[1]), $C_3H_5ON_3$, enthält nach seiner Zusammensetzung die Elemente eines Molecüls Wasser weniger, als Glycocyamin. Ist das letztere Guanidinessigsäure, so muss das Glycocyamidin als Guanidin aufgefasst werden, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Säureradical, $(CH_2CO)''$, ersetzt sind, als Glycolylguanidin: $C(NH)(NH)_2(CH_2CO)$. — Nach Kolbe's[2]) Ansicht ist das Glycocyamidin Cyanamid, in dem ein Wasserstoffatom durch das Radical der Amidoessigsäure substituirt ist: $\left.\begin{matrix} CN \\ CH_2NH_2CO \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Das Glycocyamidin entsteht direct aus dem Glycocyamin durch Verlust der Elemente eines Molecüls Wasser; es wird am zweckmässigsten durch Erhitzen des salzsauren Glycocyamins auf 160° dargestellt. Die wässerige Lösung des Products enthält das salzsaure Glycocyamidin, aus welchem durch Kochen mit Bleioxydhydrat die freie Base gewonnen wird; sie bildet Blättchen, welche leicht mit alkalischer Reaction in Wasser löslich sind.

Das Glycocyamidin ist eine stärkere Base, als Glycocyamin. Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_3H_5ON_3HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in Nadeln. — Mit Zinkchlorid bildet Glycocyamidin, ähnlich dem Kreatinin, eine schwerlösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung:

$$(C_3H_5ON_3)_2 . ZnCl_2.$$

Kreatin, $C_4H_9O_2N_3$.

Dasselbe ist methylirtes Glycocyamin und kann daher als Methylguanidinessigsäure, $C(NH)\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ N(CH_3)CH_2COOH \end{matrix}\right.$, aufgefasst werden.

Das, zuerst von Chevreul[3]) in der Fleischbrühe aufgefundene, Kreatin krystallisirt aus Wasser mit einem Molecül Wasser und bildet stark glänzende, monokline Krystalle, welche gegen 100° unter Wasserverlust undurchsichtig werden; es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (1 Thl. erfordert 75 Thle.), in kaltem Alkohol fast unlöslich; seine Lösungen reagiren neutral.

Die beste Quelle zur Darstellung des Kreatins[4]) ist mageres Fleisch; am reichsten ist das des Huhns und der Fische. Der Gehalt an Kreatin beträgt etwa 0,15 bis 0,2 Proc. Das fein zerhackte Fleisch

[1]) Strecker, Jahresber. d. Chem. 1861, 530. [2]) Journ. pr. Chem. [2] 1, 305. [3]) Ann. Chem. Pharm. 4, 293. [4]) Liebig, daselbst 62, 287; auch Staedeler, Jahresber. d. Chem. 1857, 542. Neubauer, daselbst 1863, 646

wird mit dem gleichen Gewicht Wasser mehrmals gut durchgearbeitet und ausgepresst, die erhaltene Flüssigkeit nach dem Aufkochen abgeseiht und filtrirt, dann mit Barytwasser so lange versetzt, als noch ein Niederschlag von phosphorsaurem Baryt entsteht. Aus dem auf $^1/_{20}$ seines Volumens eingedampften Filtrate krystallisirt das Kreatin, mit wenig Kreatinin gemengt, aus, welches letztere durch Waschen mit Alkohol entfernt wird.

Nach einer anderen Vorschrift wird die durch Extrahiren erhaltene Fleischflüssigkeit mit Bleiessig gefällt, und aus dem mit Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrate das Kreatin gewonnen. Die gleiche Methode lässt sich zweckmässig bei Verarbeitung von Fleischextract anwenden (über Darstellung des Kreatins aus Kreatinin s. weiter unten).

Von grossem theoretischen Interesse ist die von Volhard[1]) ausgeführte künstliche Darstellung des Kreatins. Durch mehrstündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Methylamidoessigsäure (Sarkosin) und Cyanamid auf 100° vereinigen sich beide zu Kreatin:

$$CH_2(NHCH_3)COOH + \left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\} N = C_4H_9N_3O_2.$$

Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle sind nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle rein. Die Ausbeute ist freilich gering ($^1/_7$ der berechneten). — Nach dieser Bildungsweise ist Kreatin methylirtes Glycocyamin.

Umwandlungen des Kreatins. — Das Kreatin geht leicht durch Kochen mit verdünnten Säuren unter Verlust der Elemente eines Moleküls Wasser in Kreatinin über (s. unten). — Mit Barytwasser erhitzt, zerfällt das Kreatin in Sarkosin und Harnstoff, welcher dann weiter in Ammoniak und Kohlensäure zersetzt wird:

$$C_4H_9N_3O_2 + H_2O = CH_2(NHCH_3)COOH + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Ein Theil des Kreatins wird hierbei in anderer Weise umgewandelt, derart, dass Ammoniak und Methylhydantoïnsäure entsteht, welche letztere unter Verlust von Wasser in Methylhydantoïn (vergl. d. Lehrb. III, 2. S. 536) übergeht:

$$C_4H_9O_2N_3 + H_2O = \underbrace{C_4H_8O_3N_2}_{\text{Methylhydantoïnsäure}^{2)}} + H_3N.$$

Durch Erhitzen des Kreatins mit Natronkalk wird neben Ammoniak Methylamin geliefert. — Mit Quecksilberoxyd in heisser, wässeriger Lösung oder mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure behandelt, geht das Kreatin in Methylguanidin (vergl. S. 561) über, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Wasser.

[1]) Jahresber. d. Chem. 1868, 685. [2]) Dieselbe wird häufig als Methyluramidoessigsäure: $CH_2[N(CH_3)CONH_2]COOH$, aufgefasst.

Die Einwirkung von salpetriger Säure[1]) auf Kreatin ist sehr complicirt und noch nicht genügend aufgeklärt; neben anderen stickstoffhaltigen Basen entsteht wesentlich eine von der empirischen Zusammensetzung: C_3H_5N.

Salze des Kreatins. Als einsäurige Base bildet das Kreatin gut krystallisirende Salze. Das chlorwasserstoffsaure Kreatin, $C_4H_9N_3O_2HCl$, sowie das schwefelsaure Salz, $(C_4H_9N_3O_2)_2SO_2O_2H_2$, krystallisiren in luftbeständigen, leicht in Wasser löslichen Prismen; das salpetersaure Kreatin bildet glänzende, kurze Säulen.

Das Kreatin vereinigt sich auch mit Salzen zu charakteristischen Doppelverbindungen, z. B. mit Zink-, Cadmium- und Kupferchlorid, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$, kann als Methylglycolylguanidin betrachtet werden, d. i. Methylguanidin, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Glycolyl, $(CH_2CO)''$, substituirt sind:

$$C(NH)\begin{Bmatrix} NH \\ NCH_3 \end{Bmatrix} CH_2CO.$$

Das Kreatinin bildet wasserfreie, monokline Krystalle, welche sich ziemlich leicht mit alkalischer Reaction in Wasser (in 11,5 Thln. von 16°), schwerer in Alkohol (in 100 Thln. von 16°) lösen.

Zu seiner Darstellung[2]) kann man vom Kreatin ausgehen, welches mit dem gleichen Gewicht verdünnter Schwefelsäure (auf 1 Thl. Schwefelsäurehydrat 3 Thle. Wasser) zur Trockne eingedampft wird; die wässerige Lösung wird heiss mit kohlensaurem Baryt zersetzt, das alkalische Filtrat zum Krystallisiren verdunstet. Die Bildung des Kreatinins erfolgt nach der Gleichung:

$$C_4H_9N_3O_2 = C_4H_7N_3O + H_2O.$$

Da Kreatinin regelmässig im Menschenharn[3]) vorkommt, so kann dieser als Material zur Gewinnung desselben[4]) dienen. Der mit Kalkmilch neutralisirte, dann mit Chlorcalcium gefällte Harn wird nach dem Filtriren bis zum Ausscheiden von Salzen eingedampft. Aus der Mutterlauge wird durch Zusatz von Chlorzink die schwer lösliche Doppelverbindung Kreatinin-Zinkchlorid (s. unten) nach längerem Stehen ausgeschieden. — Besser ist es, statt des Chlorzinks Quecksilberchlorid anzuwenden; die ebenfalls schwer lösliche Verbindung desselben mit Kreatinin wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, der Rückstand des Filtrats, das salzsaure Kreatinin, aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Umwandlungen des Kreatinins. Wie dieses aus dem Kreatin dargestellt werden kann, so ist auch die Ueberführung von Kreatinin in

[1]) Dessaignes, Ann. Chem. Pharm. 92, 410 u. 97, 343. [2]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. 62, 298 u. 324. Heintz, Pogg. Ann. 62, 602, 73, 595 u. 74, 125. [3]) Das Kreatin kommt im normalen Harn nicht vor. [4]) Neubauer, Ann. Chem. Pharm. 119, 37. Maly, Jahresber. d. Chem. 1871, 748.

Kreatin leicht auszuführen. Schon in wässeriger Lösung, leicht, wenn Basen (Ammoniak, Bleioxyd etc.) zugegen sind, nimmt das Kreatinin die Elemente eines Molecüls Wasser auf und geht in Kreatin über:

$$C_4H_7N_3O + H_2O = C_4H_9N_3O_2.$$

Wird z. B. das Kreatinin-Zinkchlorid zur Gewinnung des freien Kreatinins mit Bleioxydhydrat zerlegt, so bilden sich immer ziemliche Mengen Kreatin, welches durch Alkohol, in welchem es unlöslich ist, von dem unzersetzten Kreatinin getrennt werden kann.

Durch Erhitzen mit Barytwasser wird das Kreatinin unter Aufnahme der Elemente von einem Molecül Wasser zerlegt unter Bildung von Ammoniak und Methylhydantoïn:

$$C_4H_7N_3O + H_2O = H_3N + C_4H_6N_2O_2.$$

Oxydationsmittel (Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd oder übermangansaures Kali) zersetzen das Kreatinin derart, dass oxalsaures Methylguanidin entsteht (s. dieses S. 561).

Wird salpetrige Säure[1]) in eine wässerige Kreatininlösung eingeleitet, so tritt unter Entweichen von Kohlensäure und Stickstoff Zersetzung ein; bei dieser complicirten Reaction bilden sich die salpetersauren Salze zweier isomerer Basen von der Zusammensetzung: $C_4H_8N_4O_2$. Durch Ammoniak wird die eine derselben als weisses, in Wasser kaum, in Alkohol nicht lösliches Pulver ausgefällt, während aus dem Rückstande des Filtrats die isomere Base mit Alkohol ausgezogen wird; sie bildet warzenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 195^0, welche in Wasser leicht löslich sind. Beide Verbindungen sind einsäurige Basen; ihre Salze krystallisiren gut.

Durch Einwirkung von in Alkohol gelöstem Jodäthyl[2]) auf Kreatinin bei 100^0 entsteht das Jodür eines äthylirten Kreatinins durch Aufnahme eines Molecüls Jodäthyl: $[C_4H_7(C_2H_5)N_3O]'J$. Dieses Salz scheidet sich beim Erkalten aus; durch Behandeln mit Silberoxyd wird eine starke Base gewonnen, das Aethylkreatinin,

$$2[C_4H_6(C_2H_5)N_3O] + 3H_2O,$$

nach Neubauer die Ammoniumbase: $C_4H_7(C_2H_5)N_3OOH + \frac{1}{2}H_2O$, welche gut krystallisirende Salze bildet.

Salze des Kreatinins. Das Kreatinin ist eine starke einsäurige Base, welche Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Salzsaures Kreatinin, $C_4H_7N_3OHCl$, krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen Prismen; seine Verbindung mit Platinchlorid bildet morgenrothe Säulen. Schwefelsaures Kreatinin wird aus Alkohol in wasserhellen Tafeln erhalten. — Kreatinin bildet mit einigen Salzen charakteristische Doppelverbindungen, so mit Chlorzink ein in Wasser schwer, in Alkohol

[1]) Dessaignes, Ann. Chem. Pharm. **97**, 341 und Märker, daselbst **133**, 305. [2]) Neubauer, Ann. Chem. Pharm. **119**, 49.

kaum lösliches Doppelsalz, $(C_4H_7N_3O)_2 . ZnCl_2$, welches zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung des Kreatinins benutzt wird. Durch Eindampfen mit starker Salzsäure geht das Kreatinin-Chlorzink in ein leicht lösliches Doppelsalz, $(C_4H_7N_3OHCl)_2 . ZnCl_2$, über.

Isokreatin[1]) Guanidinpropionsäure, (Alakreatin[2]),

$$C_4H_9N_3O_2 = CNH \begin{cases} NH_2 \\ NHC_2H_4COOH \end{cases},$$

ist eine dem Glycocyamin homologe Verbindung. Dasselbe krystallisirt wasserfrei in Prismen, während das isomere Kreatin ein Molecül Krystallwasser enthält; in kaltem Wasser löst sich das Isokreatin leichter, als das Kreatin (1 Thl. erfordert nur 12 Thle. Wasser von 15⁰); in Alkohol ist es kaum löslich. Erst bei 180⁰ verliert es die Elemente eines Molecüls Wasser und geht in Isokreatinin (s. unten) über. — Zur Darstellung lässt man concentrirte wässerige Lösungen von Alanin (s. Lehrb. I, 785) und Cyanamid, welchen wenig Ammoniak zugesetzt wird, stehen. Das gleichzeitig entstehende Dicyandiamid kann durch Alkohol entfernt werden. Die Bezeichnung Alakreatin für das mit Kreatin isomere Product soll an die Bildung aus Alanin erinnern. Dieselbe erfolgt nach der Gleichung:

$$C_2H_4NH_2COOH + \left.\begin{matrix} CN \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = C_4H_9N_3O_2.$$

Isokreatinin (Alakreatinin), $C_4H_7N_3O$, ein Guanidin, in welchem zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Radical $(C_2H_4CO)''$ ersetzt sind, krystallisirt in Prismen oder Nadeln, ist in Wasser leicht, auch in Alkohol ziemlich löslich; aus letzterem krystallisirt es wasserfrei, aus Wasser mit einem Molecül Wasser, welches schon im Exsiccator fortgeht. — Das Isokreatinin wird entweder durch Erhitzen des Isokreatins auf 180⁰ oder durch Erwärmen desselben mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es bildet mit Säuren Salze, mit Chlorzink, Chlorcadmium und Chlorgold vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen.

Homokreatin[3]) ist, dem Kreatin homolog, nach seiner Bildungsweise als Methylguanidinpropionsäure oder als Methylisokreatin zu betrachten: $C_5H_{11}N_3O_2 = CNH \begin{cases} NH_2 \\ N(CH_3)C_2H_4COOH \end{cases}.$

Das Homokreatin krystallisirt in farblosen, monoklinen, sehr beständigen Prismen ohne Krystallwasser; es löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht mit alkalischer Reaction; in kaltem Wasser ist dasselbe schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich.

1) Salkowski, Berl. chem. Ges. 6, 535. 2) Baumann, Ann. Chem. Pharm. 167, 83. 3) Lindenberg, Journ. pr. Chem. [2] 12, 253.

Zu seiner Darstellung überlässt man die äquivalenten Mengen von Methylamidopropionsäure [1]) und Cyanamid in concentrirter wässeriger Lösung nach Zusatz von wenig Ammoniak sich selbst; die nach und nach sich abscheidenden Krystalle werden mit Aether und Alkohol gewaschen, dann aus ammoniakalischem Wasser umkrystallisirt.

Die Bildung des Homokreatins wird erläutert durch die Gleichung:

$$C_2H_4(NHCH_3)COOH + \left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N = CNH\left\{\begin{matrix}NH_2\\N(CH_3)C_2H_4COOH\end{matrix}\right. .$$

Durch Erhitzen des Homokreatins mit starker Salzsäure entsteht unter Austritt der Elemente eines Molecüls Wasser salzsaures Homokreatinin, $C_5H_9N_3OHCl$, welches lange, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln bildet und sich mit Platinchlorid, sowie Chlorzink, zu gut krystallisirenden Doppelverbindungen vereinigt.

Benzglycocyamin [2]), Guanidinbenzoësäure,

$$C_8H_9N_3O_2 = CNH\left\{\begin{matrix}NH_2\\NHC_6H_4COOH\end{matrix}\right. .$$

Das Benzglycocyamin krystallisirt aus heissem Wasser mit einem Molecül Wasser in dünnen, vierseitigen Täfelchen, ist in kaltem Wasser und in Alkohol sehr schwer löslich. Die Darstellung desselben ist auf verschiedene Weise ausgeführt. Entsprechend der des Glycocyamins erhält man jene Verbindung durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von Amidobenzoësäure und Cyanamid:

$$C_6H_4(NH_2)COOH + \left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N = C_8H_9N_3O_2.$$

Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle sind durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle zu reinigen.

Das Benzglycocyamin entsteht auch durch Zersetzung des Amidobenzoësäurecyanids, $C_6H_4NH_2COOH(CN)_2$, mit kochender Kalilauge unter Entwickelung von Kohlenoxyd:

$$(C_6H_4NH_2COOH)(CN)_2 + H_2O = C_8H_9N_3O_2 + CO.$$

Aus der alkalischen Lösung wird durch Essigsäure das Benzglycocyamin ausgeschieden. Endlich ist dasselbe gewonnen worden aus einer bei der Einwirkung von Cyan auf, in Alkohol gelöste Amidobenzoësäure entstehenden basischen Verbindung [3]) von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_2O_3$, welche, mit wässerigem Ammoniak behandelt, Benzglycocyamin ausscheidet. Die Entstehung desselben erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{12}N_2O_3 + H_3N = C_2H_5OH + C_8H_9N_3O_2.$$

[1]) Dieselbe erhält man durch Erhitzen des Chlorpropionsäureäthers mit wässerigem Methylamin bei 130° und Zersetzen des Products durch Barytwasser (vergl. Lindenberg, daselbst S. 247). [2]) Griess, Berl. chem. Ges. 3, 703. 7, 574. 8, 323. [3]) Griess, Zeitschr. Chem. 1868, 533.

Legt man für Benzglycocyamin die oben angenommene rationelle Formel zu Grunde, so erhält die basische Verbindung mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel: $CNH \begin{cases} OC_2H_5 \\ NHC_6H_4COOH \end{cases}$.

Das Benzglycocyamin bildet als einsäurige Base mit starken Säuren Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in vierseitigen Täfelchen, dessen Verbindung mit Platinchlorid in gelben, schwer löslichen Spiessen. Durch Kochen mit Barytwasser erleidet das Benzglycocyamin eine dem Kreatin völlig analoge Zersetzung (vergl. S. 575): es entsteht neben Amidobenzoësäure Harnstoff, welcher dann weiter in Ammoniak und Kohlensäure gespalten wird:

$$C_8H_9N_3O_2 + H_2O = C_6H_4NH_2COOH + \left. \begin{matrix} CONH_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N.$$

Diese Umwandlung entspricht dem Zerfall des Kreatins in Methylamidoessigsäure und Harnstoff. Ein Theil des Benzglycocyamins wird in Ammoniak und Uramidobenzoësäure übergeführt:

$$C_8H_9N_3O_2 + H_2O = H_3N + C_6H_4NH(CONH_2)'COOH.$$

Die Uramidobenzoësäure steht zur Amidobenzoësäure in derselben Beziehung, wie die Methylhydantoïnsäure (vergl. S. 575, Anm.) zu der Methylamidoessigsäure. Mit Salzsäure kann Benzglycocyamin gekocht werden, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden.

Durch den Eintritt von Methyl an Stelle von Wasserstoff des Benzglycocyamins ist die Entstehung mehrerer isomerer Verbindungen von der Zusammensetzung: $C_8H_8(CH_3)N_3O_2$, denkbar; in der That hat Griess[1]) zwei methylirte Benzglycocyamine, von ihm α- und β-Benzkreatin genannte Körper dargestellt. Die rationelle Bezeichnung für dieselben ist: Methylguanidinbenzoësäure.

α-Benzkreatin, $CNH \begin{cases} NH_2 \\ N(CH_3)C_6H_4COOH \end{cases}$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Blättchen, welche $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether kaum löslich; es wird nach längerem Stehen einer methylalkoholischen Lösung von Benzglycocyamin, Jodmethyl und concentrirter Kalilauge abgeschieden. Durch Kochen mit Barytwasser wird das α-Benzkreatin in Methylamidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak, die beiden Zersetzungsproducte des primär entstandenen Harnstoffs zerlegt:

$$C_9H_{11}N_3O_2 + H_2O = C_6H_4(NHCH_3)COOH + CO(NH_2)_2.$$

Salzsaures α-Benzkreatin, $C_8H_8(CH_3)N_3O_2HCl + H_2O$, bildet weisse, ziemlich schwer lösliche Blättchen, die Verbindung mit Platinchlorid, $(C_8H_8CH_3N_3O_2HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$, orangerothe kleine Prismen.

[1]) Berl. chem. Ges. 8, 324.

β-Benzkreatin, $CNH \begin{cases} NHCH_3 \\ NHC_6H_4COOH \end{cases}$, krystallisirt wasserfrei in glänzenden Blättchen, welche in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlöslich sind; es entsteht, analog dem Benzglycocyamin, durch Digeriren der oben S. 579 angeführten basischen Verbindung, $C_{10}H_{12}N_3O_2$, mit Methylaminlösung. Mit Barytwasser gekocht, zerfällt das β-Benzkreatin in Amidobenzoësäure und Methylharnstoff, welcher weiter in Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin zerlegt wird:

$$C_9H_{11}N_3O_2 + H_2O = C_6H_4(NH_2)COOH + \underbrace{CO \begin{cases} NHCH_3 \\ NH_2 \end{cases}}_{\text{Methylharnstoff.}}$$

Das β-Benzkreatin ist einsäurig; das salzsaure Salz krystallisirt wasserfrei in Prismen, das Platinchloriddoppelsalz mit 2 Mol. Wasser in gelben Blättchen.

Ueber die Constitution des Glycocyamins, Kreatins etc.

Das Glycocyamin, Kreatin und die analog zusammengesetzten oder daraus abgeleiteten Verbindungen sind bei der obigen Beschreibung als Abkömmlinge des Guanidins aufgefasst worden. Diese Betrachtungsweise bedarf einer kurzen Erläuterung.

Zwei Ansichten über die rationelle Constitution des Kreatins und verwandter Körper stehen einander gegenüber. Nach der einen [1]) sind dieselben Harnstoffderivate, z. B. das Glycocyamin Amidoacetylharnstoff, $\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ (CH_2NH_2CO) \\ H \end{matrix}\right\} N$, d. i. Harnstoff, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical der Amidoessigsäure ersetzt ist. Das durch Verlust der Elemente des Wassers entstehende Glycocyamidin erscheint dann als Cyanamid mit dem gleichen Säureradical:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ (CH_2NH_2CO) \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Nach der andern Betrachtungsweise, welche oben adoptirt ist, sind die in Rede stehenden Verbindungen Abkömmlinge des Guanidins. Das als Guanidinessigsäure zu bezeichnende Glycocyamin ist Guanidin, in welchem an die Stelle eines Wasserstoffatomes das Radical $(CH_2COOH)'$ getreten ist: $CNH \begin{cases} NH_2 \\ NHCH_2COOH \end{cases}$; das Glycocyamidin wird als Glycolyl-

[1]) Kolbe, Zeitschr. Chem. **10**, 50 u. Journ. pr. Chem. [2] **1**, 303.

guanidin, $CNH \begin{Bmatrix} NH \\ NH \end{Bmatrix} CH_2CO$, aufgefasst, also als Guanidin mit dem zweiwerthigen Radical $\begin{pmatrix} CH_2 \\ CO \end{pmatrix}''$ an Stelle von 2 At. Wasserstoff.

Auf den ersten Blick scheint die zuerst aufgeführte Erklärungsweise den Vorzug zu verdienen. Die Entstehung des Glycocyamidins aus dem Glycocyamin, die des Kreatinins aus dem Kreatin ist plausibel; freilich ist ein so leichter Uebergang des Radicals $(CONH_2)'$ in $(CN)'$ noch nicht mit Sicherheit beobachtet. Das charakteristische Verhalten der Verbindungen zu Barytwasser ist ebensogut mit der einen, wie mit der anderen Ansicht vereinbar. Denn auch das Guanidin selbst, sowie seine Abkömmlinge, werden durch Barytwasser in Ammoniak (resp. dessen Derivate) und Harnstoff zerlegt, welcher dann weiter in Kohlensäure und Ammoniak übergeführt wird.

Griess hat nun den entscheidenden Beweis gegen die Annahme, nach welcher Glycocyamin, Kreatin etc. Harnstoffabkömmlinge sind, geliefert; er hat den Amidobenzoylharnstoff (s. S. 530) dargestellt, welcher nach dieser Ansicht eine dem Glycocyamin etc. analoge Constitution besitzen muss:

$$\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ (CH_2NH_2CO) \\ H \end{matrix}\right\} N,$$ Glycocyamin nach Kolbe's Ansicht,

$$\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ (C_6H_4NH_2CO) \\ H \end{matrix}\right\} N,$$ Amidobenzoylharnstoff von Griess.

Das Verhalten des Amidobenzoylharnstoffs zu Barythydrat scheint diese Annahme zu stützen; denn derselbe zerfällt in Amidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak; letztere sind die Zersetzungsproducte des primär gebildeten Harnstoffs. Aber die Umwandlung, welche der Amidobenzoylharnstoff durch Salzsäure erleidet, entspricht keineswegs dem Verhalten des Glycocyamins etc. Denn derselbe wird schon durch verdünnte Salzsäure, analog allen Harnstoffderivaten mit Säureradicalen, in Amidobenzoësäure und Harnstoff zerlegt.

Diese Reaction beseitigt die Annahme, dass diese Verbindung eine dem Glycocyamin entsprechende Constitution besitzt. In der That ist nun auch das dem letzteren analoge Benzglycocyamin (s. S. 579), welches mit dem Amidobenzoylharnstoff isomer ist, mit ihm aber nichts gemein hat, dargestellt. Wie das Glycocyamin durch Vereinigung von Amidoessigsäure mit Cyanamid gebildet wird, so das Benzglycocyamin aus Amidobenzoësäure und Cyanamid (vergl. S. 573 u. 579).

Die Reaction mit Barytwasser ist bei Benzglycocyamin und Amidobenzoylharnstoff in ihren Endproducten: Amidobenzoësäure, Kohlensäure, Ammoniak die gleiche. Gegen Salzsäure jedoch ist das erstere ausserordentlich beständig: auf keine Weise gelingt es, Amidobenzoësäure abzuspalten. Da es nun ebenso unmöglich ist, aus Glycocyamin und

Homologen durch Salzsäure Harnstoff und die betreffenden Amidosäuren zu erhalten, so ist der Schluss gerechtfertigt, dass alle diese Verbindungen nicht als Harnstoffderivate aufgefasst werden können.

Auch eine andere Reaction, die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kreatin (S. 575), ist dieser Ansicht nicht anzupassen, denn es ist nicht denkbar, dass aus Harnstoffderivaten durch Oxydation Guanidin, resp. dessen Substitutionsproducte, entstehen; wohl aber ist dies Verhalten im Einklang mit der Annahme, nach welcher die hier besprochenen Körper als Abkömmlinge des Guanidins aufgefasst werden.

Endlich sei auf die vollkommene Analogie der Bildung von Guanidin und seinenDerivaten aus Cyanamid und Ammoniak resp. Aminen (S. 557 u. 561) mit der Entstehung des Glycocyamins und seiner Homologen aus Cyanamid und Amidosäuren hingewiesen.

Diamide oder Amide zweibasischer Säuren.

Mit Hinweis auf die in der Einleitung, S. 438, enthaltenen Bemerkungen über Entstehung von **Diamiden** sei hier erwähnt, dass im Anschluss an einige derselben die durch Abspaltung von Ammoniak aus ihnen gewonnenen **Imide** abgehandelt werden, welche sich zwar von **einem** Molecül Ammoniak ableiten (s. Einleitung), also Monamide sind, jedoch ihrer Entstehung nach sich besser den Diamiden, als den Monamiden, anschliessen.

Oxamid, Amid der Oxalsäure.

Zusammensetzung: $C_2O_2N_2H_4 = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$ oder $\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}$.

Das Oxamid ist ein weisses lockeres Pulver, in kaltem Wasser fast unlöslich, auch in Alkohol und Aether schwer löslich; durch Erhitzen mit Alkohol auf 200° im geschlossenen Rohr erhält man es in rectangulären Säulen krystallisirt; es ist unter partieller Zersetzung sublimirbar.

Zu seiner **Darstellung** wird Oxalsäureäther, in wenig Alkohol gelöst, mit wässerigem [1]) Ammoniak versetzt, und das gefällte Oxamid mit wässerigem Alkohol ausgewaschen. — In geringen Mengen bildet sich Oxamid durch Erhitzen von oxalsaurem Ammon; als Nebenproducte treten Cyan und kohlensaures Ammon auf:

$$\begin{matrix}COONH_4\\COONH_4\end{matrix} = \begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Wie durch Wasserentziehung aus **Oxamid Cyan** entsteht (s. folg. S.), so kann auf umgekehrtem Wege unter besonderen Bedingungen aus **Cyan Oxamid** erhalten werden. Eine wässerige Lösung von Cyan, welche mit wenig Aldehyd versetzt ist, scheidet allmälig Oxamid ab [2]).

[1]) Wird alkoholisches Ammoniak angewandt, so bildet sich zunächst Oxamethan (Oxaminsäureäther), $\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\end{matrix}$, welches durch weitere Einwirkung von Ammoniak in Oxamid übergeht. [2]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. **113**, 246.

Ebenso verhält sich eine Lösung von Cyangas in concentrirter Salzsäure [1]). Die Entstehung des Oxamids ergiebt sich aus der Gleichung:

$$\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}.$$

Theoretisch interessant ist ferner die Bildung von Oxamid aus Blausäure [2]), welche mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt ist:

$$2HCN + H_2O_2 = \begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}.$$

Ueberhaupt entsteht Oxamid durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Cyanverbindungen, z. B. von Salpetersäure auf Ferrocyankalium, von Braunstein und Schwefelsäure auf Cyankalium.

Das Oxamid besitzt weder basische, noch saure Eigenschaften; mit Quecksilber- sowie Kupferoxyd vereinigt es sich zu schwerlöslichen Verbindungen, $C_2O_2N_2H_4 . HgO$ und $4 C_2O_2N_2H_4 . 5 CuO$.

Umwandlungen des Oxamids. Beim Erhitzen für sich ist das Oxamid bei 180° noch unzersetzt, bei Gegenwart von wasserhaltigem Glycerin zerfällt es dagegen in Kohlenoxyd und kohlensaures Ammon:

$$\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix} + 2H_2O = CO + CO\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases}.$$

Durch wasserentziehende Mittel, z. B. Phosphorsäureanhydrid, wird aus Oxamid Cyan erhalten, jedoch treten immer Kohlensäure und Kohlenoxyd als Nebenproducte auf.

Verdünnte Säuren bewirken die Bildung von Oxalsäure und dem betreffenden Ammoniaksalz. Durch Erhitzen mit mässig concentrirter Salpetersäure wird neben Wasser ein Gemenge von je 1 Vol. Stickstoff, Stickoxydul und 2 Vol. Kohlensäure erhalten nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix} + 2HONO_2 = 3H_2O + N_2 + N_2O + 2CO_2.$$

Durch Kochen mit Alkalien entsteht neben Ammoniak oxalsaures Salz, mit wässerigem Ammoniak durch Aufnahme eines Molecüls Wasser oxaminsaures Ammon, $\begin{matrix}CONH_2\\COONH_4\end{matrix}$.

Substitutionsproducte des Oxamids.

Derivate des Oxamids, welche aus diesem durch Ersatz von einem oder zwei Atomen Wasserstoff mittelst Alkoholradicalen entstehen, können leicht durch Einwirkung von Aminen auf Oxal- oder Oxaminsäureäther gewonnen werden.

[1]) Schmitt u. Glutz, Berl. chem. Ges. 1, 66. [2]) Attfield, Jahresber. d. Chem. 1863, 355.

Methyloxamid[1]), $\begin{matrix}CONHCH_3\\ CONH_2\end{matrix}$, krystallisirt in mikroskopischen, bei 228° schmelzenden Nadeln, kann sublimirt werden, ist in Wasser und Alkohol schwer löslich; es wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Methyloxaminsäureäther, $\begin{matrix}CONHCH_3\\ COOC_2H_5\end{matrix}$, dargestellt.

Dimethyloxamid[2]), $\begin{matrix}CONHCH_3\\ CONHCH_3\end{matrix}$, bildet weisse, bei 100° sublimirende, bei 209° schmelzende, in Wasser und Alkohol ziemlich lösliche Nadeln; es entsteht durch Einwirkung von wässerigem Methylamin auf Oxaläther, auch durch Erhitzen von oxalsaurem Methylamin (vergl. S. 8 u. 13; über die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Dimethyloxamid s. S. 99).

Aethyloxamid[3]), $\begin{matrix}CONHC_2H_5\\ CONH_2\end{matrix}$, aus Aethyloxamethan, $\begin{matrix}CONHC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix}$, durch Behandeln mit Ammoniak dargestellt bildet wollige, bei 202° schmelzende, leicht sublimirende Krystalle.

Diäthyloxamid[4]), $\begin{matrix}CONHC_2H_5\\ CONHC_2H_5\end{matrix}$, durch Einwirkung concentrirten wässerigen Aethylamins auf abgekühlten Oxaläther dargestellt (vergl. S. 24, auch S. 32) krystallisirt in schön ausgebildeten sublimirbaren Nadeln, ist in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich löslich (über das Verhalten von Diäthyloxamid zu Fünffach-Chlorphosphor s. S. 99).

Methyläthyloxamid, $\begin{matrix}CONHCH_3\\ CONHC_2H_5\end{matrix}$, bildet sublimirbare, bei 156° schmelzende, dem Diäthyloxamid sehr ähnliche Krystalle; es wird durch Zusatz von Methylamin zu Aethyloxamethan gewonnen.

Aethylenoxamid[5]), $\left.\begin{matrix}CONH\\ CONH\end{matrix}\right\} C_2H_4$, wird durch Vermischen von Oxaläther mit einer alkoholischen Lösung von Aethylendiamin als amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse erhalten.

Phenyloxamid[6]) (Oxanilamid), $\begin{matrix}CONHC_6H_5\\ CONH_2\end{matrix}$, bildet sich bei der Zersetzung von Cyananilin (S. 210) durch Salzsäure neben Oxanilid, Oxamid, Anilin und Ammoniak, wird ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenyloxamethan, $\begin{matrix}CONHC_6H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix}$, gewonnen; es kry-

[1]) Wallach u. West, Ann. Chem. Pharm. 184, 70. [2]) Wurtz, Journ. pr. Chem. 52, 211. Wallach u. Böhringer, Ann. Chem. Pharm. 184, 51. [3]) Wallach u. West, daselbst S. 65. [4]) Wurtz, Journ. pr. Chem. 52, 234. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 33. [5]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 247. [6]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 73, 180. Klinger, daselbst 184, 279.

stallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 224°. Durch Erhitzen mit Kalihydrat wird Anilin und Ammoniak neben oxalsaurem Kali gebildet.

Diphenyloxamid, Oxanilid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHC_6H_5}{CONHC_6H_5}$, bildet weisse, perlglänzende Schuppen, welche bei 245° schmelzen, bei 320° fast unzersetzt sieden, ist in Wasser und Alkohol beinahe unlöslich, in Benzol löslich. Es wird durch Erhitzen von oxalsaurem Anilin [1]) auf 160° bis 180° neben Formanilid, welches durch kalten Alkohol auszuziehen ist, gewonnen, entsteht auch durch Zersetzung von Cyananilin [2]) mit verdünnten Säuren.

Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird Oxanilid unverändert gelöst, durch Erhitzen zerfällt es unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sulfanilsäure. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Diphenyloxamid entsteht Dinitrodiphenyloxamid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHC_6H_4NO_2}{CONHC_6H_4NO_2}$, in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 260°.

Methylphenyloxamid [3]), $\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHCH_3}{CONHC_6H_5}$, bildet seideglänzende, bei 180° schmelzende, sublimirbare Nadeln, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Methyloxamethan, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHCH_3}{COOC_2H_5}$. — Aethylphenyloxamid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHC_2H_5}{CONHC_6H_5}$, krystallisirt aus Alkohol in asbestähnlichen, bei 169° schmelzenden Nadeln.

Dibenzyloxamid [4]), $\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHCH_2C_6H_5}{CONHCH_2C_6H_5}$, durch Erwärmen von Benzylamin mit Oxaläther entstehend, bildet, aus Alkohol krystallisirt, atlasglänzende, bei 216° schmelzende Schuppen; es ist in Wasser und Aether unlöslich.

Dinaphtyloxamid [5]), $\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHC_{10}H_7}{CONHC_{10}H_7}$, bildet sich neben Naphtylformamid, durch Erhitzen von oxalsaurem Naphtylamin; beim Behandeln mit kaltem Alkohol bleibt Dinaphtyloxamid zurück, welches aus heissem Alkohol in Schüppchen vom Schmelzpunkt 200° zurückbleibt.

Dihydroxyloxamid [6]), Oxalohydroxamsäure,

$$C_2H_4O_4N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CONHOH}{CONHOH},$$

krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, abgestumpften Prismen, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

[1]) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. **60**, 308. [2]) A. W. Hofmann, daselbst **73**, 181, **74**, 35. [3]) Wallach u. West daselbst **184**, 70. [4]) Strakosch, Berl. chem. Ges. **5**, 694. [5]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. **108**, 228. [6]) H. Lossen, Ann. Chem. Pharm. **150**. 314.

Das Dihydroxyloxamid wird, wie das Oxamid, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther dargestellt, und zwar bildet sich, da jenes saure Eigenschaften besitzt, das Hydroxylaminsalz des Dihydroxyloxamids. Zu seiner Darstellung fügt man zu einer siedenden Lösung von Hydroxylamin in Alkohol Oxaläther; das beim Erkalten in dünnen Krystallblättern sich ausscheidende Hydroxylaminsalz,

$$C_2H_4O_4N_2NH_3O,$$

wird mit verdünnter Salzsäure angerührt, und der zurückbleibende Krystallbrei aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Das Dihydroxyloxamid ist, wie schon erwähnt, eine Säure, nach seinen Salzen entweder ein- oder zweibasisch; die Salze, sowie die Säure selbst, verpuffen bei höheren Temperaturen.

Das Kalium- und das Natriumsalz, $\frac{CONHOK}{CONHOH}$, resp. $\frac{CONHONa}{CONHOH}$, bilden kleine, in Wasser schwer lösliche Krystalle; nach der Zusammensetzung der in Wasser unlöslichen Salze des Calciums, Zinks und Silbers sind in diesen die zwei Wasserstoffatome des Dihydroxyloxamids durch die Metalle vertreten. Das ebenfalls unlösliche Bariumsalz ist complicirter zusammengesetzt: $(C_2H_2O_4N_2)''Ba + (C_2H_3O_4N_2)'_2Ba$.

Malonamid[1], $\left.\begin{matrix}\left(CH_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ oder $CH_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$, krystallisirt aus heissem Wasser oder wässerigem Alkohol in silberglänzenden Nadeln; in absolutem Alkohol oder Aether ist es unlöslich. Zu seiner Darstellung wird Malonsäuremethyläther mit wässerigem Ammoniak digerirt; der Rückstand der Lösung wird aus Weingeist umkrystallisirt. Durch Kochen mit sehr verdünntem Ammoniak entsteht aus dem Amid durch Aufnahme der Elemente eines Molecüls Wasser malonaminsaures Ammon, $CH_2\begin{cases}COONH_4\\CONH_2\end{cases}$.

Succinamid, Amid der Bernsteinsäure, $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$

oder $C_2H_4\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$.

Das Succinamid[2] krystallisirt in weissen Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem ziemlich löslich, in Alkohol und Aether ganz unlöslich; es kann nicht ohne Zersetzung geschmolzen werden.

Zu seiner Darstellung wird Bernsteinsäureäthyläther mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak geschüttelt, das ausgeschiedene Succinamid sodann mit Alkohol gewaschen. Auch aus Succinimid (s. unten)

[1] Osterland, Berl. chem. Ges. 7, 1287; s. auch Mulder daselbst 8, 1265. [2] Fehling, Ann. Chem. Pharm. 49, 196.

kann dasselbe durch Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr gewonnen werden:

$$\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H\end{matrix}\right\} N + H_3N = C_2H_4\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}.$$

Durch Kochen mit Alkalien wird zuerst unter Eliminirung eines Amids succinaminsaures Salz (vergl. dies Lehrb. I, 435), dann Bernsteinsäure gebildet. Durch Erwärmen von Succinamid mit salzsäurehaltiger Platinchloridlösung wird ein Molecül Ammoniak entfernt, während Succinimid resultirt:

$$2\,C_2H_4\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases} + 2\,HCl + PtCl_4 = 2\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H\end{matrix}\right\} N + (H_4NCl)_2\,.\,PtCl_4.$$

Auch beim längeren Erhitzen des Amids auf 200⁰ bildet sich Succinimid.

Salpetrige Säure führt Succinamid in Bernsteinsäure über unter gleichzeitiger Bildung von Stickstoff und Wasser:

$$C_2H_4\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases} + 2\,HONO = 2\,N_2 + C_2H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 2\,H_2O.$$

Succinimid [1]), (Bisuccinamid), $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H\end{matrix}\right\} N.$

Das Succinimid krystallisirt in rhombischen Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser, welches schon beim Liegen an der Luft abgegeben wird, löst sich leicht mit schwach saurer Reaction in Wasser, ziemlich in Alkohol, schwer in Aether; es schmilzt wasserfrei bei 125^0 und siedet bei 288^0 unzersetzt.

Das Succinimid wird durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Bernsteinsäureanhydrid dargestellt; gegen Ende der Reaction erwärmt man und kann das Imid überdestilliren. Noch leichter kann das Succinimid durch Erhitzen von neutralem bernsteinsaurem Ammon gewonnen werden nach der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases}COONH_4\\COONH_4\end{cases} = 2\,H_2O + NH_3 + \left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Vorübergehend entsteht Succinamid, welches Ammoniak verliert und in das Imid übergeht (s. oben).

Das Succinimid besitzt deutlich saure Eigenschaften, und zwar ist das eine Wasserstoffatom durch Metalle vertretbar. Bleioxyd wird reichlich von einer wässerigen Lösung aufgenommen. Durch Auflösen von

[1]) D'Arcet, Pogg. Ann. 36, 86. Fehling, Ann. Chem. Pharm. 49, 198.

Quecksilberoxyd erhält man in feinen Nadeln krystallisirendes Quecksilbersuccinimid, $\left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)_2 N_2\overset{II}{Hg}$, welches mit Quecksilberchlorid und -cyanid Doppelsalze bildet.

Succinimidsilber, $\left.\begin{matrix} \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right) \\ Ag \end{matrix}\right\} N$, wird durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der heissen, mit wenig Ammoniak versetzten, Lösung des Succinimids in Alkohol gewonnen; es krystallisirt in vierseitigen zugespitzten Säulen und ist explosiv. Durch Eintragen der Verbindung in alkoholische Jodlösung wird Jodsilber abgeschieden und Jodsuccinimid, $\left.\begin{matrix} \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right) \\ J \end{matrix}\right\} N$, in quadratischen, höchst unbeständigen Krystallen gewonnen.

Dass Succinimid durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Succinamid verwandelt wird, ist schon oben S. 589 erwähnt.

Durch Ersatz von Wasserstoffatomen im Succinimid oder -amid mittelst Alkoholradicalen entstehen Substitutionsproducte des Succinimids, resp. des Succinamids:

Methylsuccinimid [1]), $\left.\begin{matrix} \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right) \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in breiten bei 66,5° schmelzenden Lamellen, ist leicht in Wasser und Alkohol, auch in Aether löslich, siedet bei 234°; es wird durch Destillation von saurem bernsteinsaurem Methylamin gewonnen nach der Gleichung:

$$C_2H_4 \begin{cases} COONH_3CH_3 \\ COOH \end{cases} = 2\,H_2O + \left.\begin{matrix} \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right) \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N.$$

Aethylsuccinimid [2]), $\left.\begin{matrix} \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right) \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$, durch Destillation von saurem bernsteinsaurem Aethylamin erhalten, bildet lanzettförmige Krystalle, schmilzt bei 26°, siedet bei 234° [3]); es ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim Erwärmen desselben mit Barytwasser bildet sich äthylsuccinaminsaurer Baryt.

Phenylsuccinimid [4]), Succinanil, $\left.\begin{matrix} \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right) \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in farblosen bei 156° schmelzenden Nadeln, siedet gegen 400° unzersetzt,

[1]) Menschutkin, Ann. Chem. Pharm. 182, 92. [2]) Daselbst S. 90. [3]) Bemerkenswerth ist der niedrige Siedepunkt; durch Eintritt von Methyl, resp. Aethyl in Succinimid ist derselbe um 54° herabgedrückt. [4]) Laurent u. Gerhardt, Ann. chim. phys. [3], 24, 179. Menschutkin, Ann. Chem. Pharm. 162, 166.

ist in kaltem Wasser kaum, in heissem ziemlich löslich. Dasselbe wird durch Destillation von saurem bernsteinsaurem Anilin gewonnen; das Destillat ist durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen. Durch Kochen mit Barytwasser oder Ammoniak wird ein Salz der Phenylsuccinaminsäure, $C_2H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\COOH\end{cases}$ (Succinanilsäure), gebildet. Diese krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 149°; sie geht bei stärkerem Erhitzen unter Wasserverlust wieder in Phenylsuccinimid über.

Durch Behandlung von Phenylsuccinimid mit rauchender Salpetersäure [1]) werden zwei isomere Mononitroderivate erhalten, von denen das eine (Paraverbindung) in Chloroform schwerer löslich ist und Nadeln vom Schmelzpunkt 208° bildet, während das andere (Orthoverbindung) in monoklinen, bei 156° schmelzenden Prismen krystallisirt; ersteres ist in Wasser nicht, das andere ist darin löslich.

Paratolylsuccinimid [2]), $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\C_7H_7\end{matrix}\right\}N$, wird durch Erhitzen gleicher Theile Bernsteinsäure und Paratoluidin, und Ausziehen der Masse mit kochendem Wasser gewonnen; es bildet farblose, bei 150° schmelzende Nadeln.

Als Phenylendisuccinimid [3]) (Disuccinylphenylendiamin),

$$\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)N\,(C_6H_4)''\,N\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right),$$

ist das durch Einwirkung von Metaphenylendiamin (S. 255) auf Bernsteinsäure bei 200° gewonnene Product zu betrachten. Dasselbe ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, höchst beständig, selbst gegen heisse Salpetersäure, sublimirt in glänzenden Nadeln.

Aus dem Phenylsuccinimid können leicht phenylirte Derivate des Succinamids dargestellt werden: Phenylsuccinamid [4]), $C_2H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\CONH_2\end{cases}$, bildet farblose Täfelchen vom Schmelzpunkt 181°, ist in Wasser unlöslich; es wird durch Erhitzen von Phenylsuccinimid mit alkoholischem Ammon auf 100° neben phenylsuccinaminsaurem Ammon gewonnen:

$$\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N + NH_3 = C_2H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\CONH_2\end{cases}.$$

Trocken destillirt zerfällt dasselbe wieder in seine Componenten.

[1]) Taylor, Berl. chem. Ges. 8, 1225. [2]) Sell, Ann. Chem. Pharm. 126, 163. [3]) Biedermann, Berl. chem. Ges. 9, 1668. [4]) Menschutkin, Ann. Chem. Pharm. 162, 182.

Diphenylsuccinamid[1]), Succinanilid, $C_2H_4 \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}$, bildet sich beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Anilin neben Phenylsuccinimid, welches letztere durch Behandeln mit kochendem Wasser entfernt wird. Diphenylsuccinamid krystallisirt in breiten, bei 226° schmelzenden Nadeln, ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich in concentrirter Schwefel- auch Salpetersäure ohne Veränderung; durch starkes Erhitzen mit Salzsäure zerfällt dasselbe in Bernsteinsäure und Anilin.

Trisuccinamid[2]), $\left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)_3^{\prime\prime} N_2$, ein tertiäres Diamid, krystallisirt in kleinen, bei 83° schmelzenden Säulen; es entsteht durch Einwirkung von, in wasserfreiem Aether gelöstem, Bernsteinsäurechlorid auf Succinimidsilber nach der Gleichung:

$$C_2H_4 \begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix} + 2 \left.\begin{matrix} \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right) \\ Ag \end{matrix}\right\} N = 2\,AgCl + \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)_3 N_2.$$

Durch Erwärmen mit Wasser geht das Trisuccinamid leicht in Succinimid und Bernsteinsäure über.

Von den zur Bernsteinsäure in naher Beziehung stehenden Säuren, der Aepfel- und Weinsäure, sind folgende Amide und phenylirte Abkömmlinge derselben dargestellt:

Malamid[3]), Amid der Aepfelsäure, $C_4H_8N_2O_3 = C_2H_3OH \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$ (isomer mit Asparagin), wird durch Sättigen von Aepfelsäureäthyläther mit Ammoniakgas gewonnen; die alkoholische Lösung der ausgeschiedenen Krystalle wird noch einmal mit Ammoniak gesättigt, um den zuerst entstandenen Malaminsäure-Aether, $C_2H_3OH \begin{cases} CONH_2 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$, in Malamid überzuführen. Dieses bildet rectanguläre Prismen. Das Malimid ist nicht bekannt, wohl aber sein phenylirtes Derivat (s. unten). Durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammons entsteht Fumarimid (s. S. 596).

Diphenylmalamid, Malanilid[4]), $C_2H_3OH \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}$, bildet farblose, bei 175° unter partieller Zersetzung schmelzende Krystalle, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich; es entsteht neben Phenylmalimid durch längeres Schmelzen von äpfelsaurem Anilin nach der Gleichung:

$$C_2H_3OH \begin{cases} COONH_3C_6H_5 \\ COONH_3C_6H_5 \end{cases} = 2\,H_2O + C_2H_3OH \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}.$$

1) Laurent u. Gerhardt, Ann. chim. phys. [3], 24, 179. 2) Gerhardt u. Chiozza, Ann. Chem. Pharm. 90, 103. 3) Demondesir, Compt. rend. 33, 227. 4) Arppe, Ann. Chem. Pharm. 96, 106.

Das gleichzeitig gebildete Phenylmalimid, Malanil,

$$\left(C_2H_3OH \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)'' \left.\begin{matrix} \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N,$$

wird aus der Schmelze durch kochendes Wasser ausgezogen; es krystallisirt in sublimirbaren Täfelchen, welche bei 170° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Das Malanil entsteht aus dem Malanilid durch Austritt eines Molecüls Anilin; ebenso leicht wird es durch Destillation des sauren äpfelsauren Anilins gewonnen. — Durch Kochen mit wässerigem Ammoniak geht das Phenylmalimid in Phenylmalaminsäure (Malanilsäure), $C_2H_3OH \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ COOH \end{cases}$, welche bei 140° schmelzende Nadeln bildet, über.

Tartramid[1]), Weinsäureamid, $C_2H_2(OH)_2 \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$, bildet Nadeln, welche optisch rechtsdrehend sind, auch rechtsseitig ausgebildete hemiedrische Flächen besitzen; es wird durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Weinsäure-Aethyläther mit Ammoniak erhalten. Tartramid zeigt die Neigung, sich mit Metalloxyden, z. B. Quecksilberoxyd, zu verbinden.

Antiweinsäureamid, dem Tartramid isomer, analog dargestellt, ist diesem ähnlich, jedoch liegen die hemiedrischen Flächen entgegengesetzt; die Krystalle sind in gleichem Grade linksdrehend, wie die des Tartramids rechtsdrehend sind.

Phenylirte Abkömmlinge des Tartramids und des bisher nicht dargestellten Tartrimids werden durch Erhitzen von weinsaurem Anilin auf 150° gewonnen, und zwar entstehen gleichzeitig Phenyltartrimid und Diphenyltartramid[2]). Ersteres wird aus der geschmolzenen Masse durch kochendes Wasser ausgezogen, letzteres dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Diphenyltartramid, Tartranilid, $C_2H_2(OH)_2 \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}$, bildet perlmutterglänzende Nadeln, ist in Wasser unlöslich, nicht ohne Zersetzung bei hoher Temperatur schmelzbar; durch Alkalien wird es nicht zersetzt.

Phenyltartrimid, Tartranil, $\left(C_2H_2(OH)_2 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases}\right)'' \left.\begin{matrix} \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in perlglänzenden Blättchen, welche bei 230° schmelzen und zugleich

[1]) Grote, Ann. Chem. Pharm. 130, 202. Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 38, 445. 466. [2]) Arppe, Ann. Chem. Pharm. 93, 352.

Zersetzung erleiden. Durch Kochen mit Ammoniak bildet sich Phenyltartraminsäure, $C_2H_2(OH)_2\begin{cases}CONHC_6H_5\\COOH\end{cases}$, eine wohlcharakterisirte einbasische Säure.

Das Amid der Brenzweinsäure, der nächsten Homologen der Bernsteinsäure, ist bis jetzt nicht dargestellt. Durch Erhitzen des neutralen brenzweinsauren Ammons geht dieses in das saure Salz über, welches, stärker (über 150^0) erhitzt, unter Verlust von Wasser in Brenzweinsäureimid umgewandelt wird; letzteres destillirt dann über.

Brenzweinsäureimid[1]), Pyrotartrimid, $\left.\begin{matrix}\left(C_3H_6\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H\end{matrix}\right\}N$, aus dem Destillat (s. oben) durch Umkrystallisiren mit wenig Wasser gewonnen bildet farblose glänzende Nadeln, welche in Wasser mit saurer Reaction, sowie auch in Aether löslich sind; es schmilzt bei 66^0, beginnt schon nahe über 100^0 zu sublimiren und siedet bei 280^0 unter partieller Zersetzung.

Phenylpyrotartrimid[2]), Pyrotartranil, $\left.\begin{matrix}\left(C_3H_6\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, durch Schmelzen von 2 Thln. Brenzweinsäure mit 1 Thl. Anilin und Ausziehen der Masse mit kochendem Wasser gewonnen, bildet kleine, bei 98^0 schmelzende, bei etwa 140^0 sublimirende Nadeln. Durch längeres Kochen mit Alkalien entsteht durch Aufnahme eines Molecüls Wasser Phenylpyrotartraminsäure, $C_3H_6\begin{cases}CONHC_6H_5\\COOH\end{cases}$.

Durch Auflösen von Phenylpyrotartrimid in concentrirtester Salpetersäure entsteht Nitrophenylpyrotartrimid, (Pyrotartronitranil), $\left.\begin{matrix}\left(C_3H_6\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\C_6H_4NO_2\end{matrix}\right\}N$, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 155^0 krystallisirt. Durch Alkalien wird dasselbe unter Bildung von Paranitranilin (vergl. S. 153) und Brenzweinsäure zersetzt.

Adipinimid[3]), $\left.\begin{matrix}\left(C_4H_8\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Erhitzen von adipinsaurem Ammon unter Verlust von Wasser und Ammoniak; es bildet bei 165^0 schmelzende Krystalle.

Das Amid der Adipinsäure ist bislang nicht bekannt; dagegen sind die Amide der beiden, von der Adipinsäure sich ableitenden, isomeren Säuren: der Schleim- und der Zuckersäure, $C_4H_4(OH)_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, dargestellt.

[1]) Arppe, Ann. Chem. Pharm. 87, 228. [2]) Arppe, daselbst 90, 138.
[3]) Arppe, Jahresber. d. Chem. 1864, 378.

Schleimsäureamid[1]), Mucamid, $C_4H_4(OH)_4 \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$, wird durch Digestion wässerigen Ammoniaks mit dem Aethyläther der Schleimsäure gewonnen; es bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, farblose rhombische Octaëder, ist in Alkohol und Aether unlöslich. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° geht Mucamid unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in schleimsaures Ammon über. Wird das letztere für sich erhitzt, so entsteht das Amid einer ungesättigten einbasischen Säure, der Brenzschleimsäure; dasselbe wird auch durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Schleimsäureäther[2]) bei 110° im geschlossenen Rohr, sowie von Ammoniakgas[3]) auf das Chlorid der Brenzschleimsäure erhalten. Das Brenzschleimsäureamid[4]), Pyromucamid, $\left.\begin{matrix} (C_4H_3O)'CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in weissen Warzen; es ist in Wasser, auch Alkohol löslich, schmilzt bei 132°, sublimirt jedoch schon gegen 100° in feinen Nadeln.

Zuckersäureamid[5]), Saccharamid, $C_4H_4(OH)_4 \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$, isomer mit Mucamid, durch Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische, mit wenig Alkohol versetzte, Lösung von Zuckersäureäther gewonnen, krystallisirt aus warmem Wasser in flachen bei 125° schmelzenden Säulen; es ist in Alkohol und Aether kaum löslich.

Korksäureamid[6]), Suberamid, $C_8H_{16}O_2N_2 = C_6H_{12} \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$, ist durch Behandeln von Korksäuremethyläther mit wässerigem Ammoniak als weisse krystallinische, aus heissem Alkohol umkrystallisirbare Masse dargestellt worden.

Diphenylkorksäureamid, Suberanilid[7]),

$$C_6H_{12} \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases},$$

krystallisirt aus heissem Alkohol in perlglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 183° und ist in Wasser unlöslich; zu seiner Darstellung schmilzt man gleiche Volume von Anilin und geschmolzener Korksäure einige Zeit und krystallisirt dann aus Alkohol um; in der Mutterlauge ist die gleichzeitig entstandene Suberanilsäure, $C_6H_{12} \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ COOH \end{cases}$, enthalten.

Sebacinamid (Sebamid)[8]), $C_8H_{16} \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$, bildet harte, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Körner, ist in kaltem Wasser kaum,

[1]) Malaguti, Compt. rend. 22, 854. [2]) Schwanert, Ann. Chem. Pharm. 116, 281. [3]) Lies-Bodart, daselbst 100, 327. [4]) Isomer mit Carbopyrrholsäure s. dies Lehrb. II, 677. [5]) Heintz, Pogg. Ann. 106, 93. [6]) Laurent, Journ. pr. Chem. 27, 313. [7]) Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 68, 30. [8]) Rowney, Journ. pr. Chem. 55, 325 u. Carlet, daselbst 60, 181.

in heissem, sowie in Alkohol ziemlich löslich; es wird durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Sebacinsäuremethyl- oder -äthyläther (s. dies Lehrb. II, 560) dargestellt.

Ein Derivat des Amids einer kohlenstoffreicheren Säure, der Roccellsäure, $C_{15}H_{30}\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, ist bekannt: Roccellanilid, Roccelldiphenylamid [1]), $C_{15}H_{30}\begin{cases}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\end{cases}$; es wird durch Erhitzen der Roccellsäure mit überschüssigem Anilin auf 180 bis 200° gewonnen; aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet es farblose bei 55° schmelzende, in Wasser unlösliche Blättchen.

Amide von zweibasischen Säuren der allgemeinen Formel: $C_nH_{2n-2}(COOH)_2$.

Von dem ersten Repräsentanten dieser Reihe, der Fumarsäure, $C_2H_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, ist sowohl das Amid, wie das Imid, dargestellt, während die Derivate der isomeren Maleïnsäure noch nicht bekannt sind.

Fumaramid [2]), $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$, entsteht durch längere Berührung von Fumarsäureäthyläther mit wässerigem Ammoniak; das in Schuppen abgeschiedene Amid wird aus heissem Wasser umkrystallisirt; es ist in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich. Durch längeres Kochen mit Wasser wird Fumaramid in fumarsaures Ammon umgewandelt.

Fumarimid [3]), $C_4H_3O_2N = \left.\begin{matrix}\left(C_2H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet sich durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammons auf 180° nach der Gleichung:

$$C_2H_3OH\begin{cases}COONH_4\\COOH\end{cases} = 3H_2O + \left.\begin{matrix}\left(C_2H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht, und aus der Lösung nach Zusatz von Säuren das nicht näher beschriebene Fumarimid abgeschieden.

Von der Citracon- und Itaconsäure, $C_3H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, sind amidartige Derivate bekannt, während entsprechende Abkömmlinge der iso-

[1]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. 117, 342. [2]) Hagen, daselbst 38, 275.
[3]) Wolff, daselbst 75, 293.

meren Mesaconsäure nicht gewonnen werden konnten. Als Citraconamid ist, wohl irrthümlicherweise, die, durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid im Ammoniakstrom entstehende, gelbe hygroskopische Masse betrachtet worden. Citraconimid[1]), $\left.\begin{matrix}\left(C_3H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\H\end{matrix}\right\}N$, wird als gelbe, blasige Masse durch Erhitzen von citraconsaurem Ammon auf 180° gewonnen.

Phenylcitraconimid, Citraconanil, $\left.\begin{matrix}\left(C_3H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, bildet farblose, bei 96° schmelzende sublimirbare Nadeln von Rosengeruch; es entsteht durch Erhitzen von Citraconanhydrid oder Citraconsäurehydrat mit Anilin, wie auch durch starkes Erhitzen von mesaconsaurem Anilin auf 240°. Das Phenylcitraconimid löst sich unverändert in concentrirter Schwefelsäure; durch Eintragen desselben in ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser erhält man Dinitrophenylcitraconimid, $\left.\begin{matrix}\left(C_3H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}\right\}N$, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt.

Diphenylitaconamid, Itaconanilid, $C_3H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\end{cases}$, wird durch Erhitzen von Itaconsäure mit überschüssigem Anilin auf 182° als sublimirbare, bei 185° schmelzende Krystallmasse gewonnen. Bei Anwendung von weniger Anilin und stärkerem Erhitzen entsteht Citraconanil (s. oben) neben Citraconsäure.

Ihrer Zusammensetzung nach kann die Camphersäure,

$$C_8H_{14}\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases},$$

als eine der Fumarsäure homologe Verbindung betrachtet werden. Ihr Amid ist noch nicht rein dargestellt. Das Camphorimid[2]) dagegen, $\left.\begin{matrix}\left(C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H\end{matrix}\right\}N$, wird durch Erhitzen von Camphoraminsäure (s. dies Lehrb. II, 587), $C_8H_{14}\begin{cases}CONH_2\\COOH\end{cases}$, oder von deren Ammonsalz erhalten; es ist eine farblose glasige Masse, welche allmälig krystallinisch wird und ohne Zersetzung destillirt werden kann.

[1]) Gottlieb, Ann. Chem. Pharm. **77**, 274. [2]) Malaguti, Ann. chim. phys. [2] **64**, 162. Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. **60**, 326.

Phenylcamphorimid[1]), Camphoranil, $\left(C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}\\ \\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, bildet aus Alkohol oder Aether krystallisirt, sublimirbare, bei 116° schmelzende Nadeln; es wird durch Erhitzen von saurem camphersaurem Anilin oder von Camphersäureanhydrid mit Anilin gewonnen. Alkalien in alkoholischer Lösung führen das Imid in Phenylcamphoraminsäure (Camphoranilsäure), $C_8H_{14}\begin{cases}CONHC_6H_5\\COOH\end{cases}$, über.

Von den Amiden zweibasischer aromatischer Säuren, deren Anfangsglieder die drei isomeren Phtalsäuren sind, hat man bisher nur wenige Abkömmlinge dargestellt. Das Amid der (Ortho-) Phtalsäure, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$, ist nicht bekannt.

Ortho-Phtalimid[2]), $\left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\left.\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Aether in farblosen, sechsseitigen Säulen; es ist in kaltem Wasser gar nicht, in Alkohol ziemlich löslich, lässt sich sublimiren und schmilzt[3]) bei 227°. Das Phtalimid wird dargestellt durch Destillation von saurem phtalsaurem oder von phtalaminsaurem Ammon (s. dies Lehrb. II, 608), welche Salze unter Verlust von Wasser, resp. Ammoniak und Wasser in Phtalimid übergehen:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COONH_4\end{cases} = 2\,H_2O + \left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right\}N.$$

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\COONH_4\end{cases} = NH_3 + H_2O + \left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Das Phtalimid besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, wie die früher beschriebenen Imide; seine Silberverbindung, $\left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}\\ \\ Ag\end{matrix}\right\}N$, bildet Krystallschuppen.

Phenylphtalimid[4]), $\left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}\\ \\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, durch Zusammenschmelzen von Phtalsäure und Anilin entstehend und durch Sublimation, sowie Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, bildet farblose, bei 203°

[1]) Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 68, 35. [2]) Laurent, Ann. chim. phys. [2] 61, 121. [3]) Michaël, Berl. chem. Ges. 10, 579. [4]) Laurent u. Gerhardt, Ann. chim. phys. 24, 189.

schmelzende Nadeln, welche leicht sublimiren; es wird durch Kochen mit wässerigem Ammoniak in Phenylphtalaminsäure, $C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\COOH\end{cases}$, übergeführt.

Paratolylphtalimid[1], $\left.\begin{matrix}\left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\C_6H_4CH_3\end{matrix}\right\}N$, durch Schmelzen und Destillation gleicher Molecüle Phtalsäure und Paratoluidin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 200°; es ist gleich dem Phenylphtalimid in Wasser unlöslich.

Amide oder Imide der beiden isomeren Phtalsäuren, sowie homologer zweibasischer Säuren sind bislang nicht beschrieben.

Thiodiamide oder schwefelhaltige Amide zweibasischer Säuren.

Die Zahl der hier abzuhandelnden Verbindungen ist eine geringe; gleich den früher beschriebenen Thioamiden (S. 498 ff.) entstehen dieselben durch Vereinigung von Schwefelwasserstoff mit Cyanverbindungen; aus dem Cyan[2] selbst entstehen, je nachdem 1 Mol. oder 2 Mol. Schwefelwasserstoff addirt werden, zwei Verbindungen, welche als Thioamide aufgefasst werden können. Flaveanwasserstoff von Gay-Lussac (1815) beobachtet, bildet sich bei der Einwirkung feuchten Schwefelwasserstoffs auf überschüssiges Cyan nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} + H_2S = \left.\begin{matrix}CNCS\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Man kann diese Verbindung, welche gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln bildet, als Thioamid der für sich unbekannten Cyankohlensäure betrachten.

Die zweite aus Cyan entstehende Verbindung ist als Rubeanwasserstoff beschrieben; sie bildet sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} + 2H_2S = \begin{matrix}CSH_2N\\CSH_2N\end{matrix},$$

ist also nichts anderes, als zweifach geschwefeltes Oxamid oder Dithioxamid. Dasselbe wird in orangerothen, in Wasser und Alkohol löslichen Krystallen gewonnen, wenn man überschüssigen Schwefelwasserstoff und Cyangas in Alkohol zusammenleitet.

Monothioxamid, Sulfoxamid[3], $\begin{matrix}CONH_2\\CSNH_2\end{matrix}$, welches zwischen Oxamid und Dithioxamid steht, wird in gelben Nadeln abgeschieden, wenn zu

[1]) Michaël, Berl. chem. Ges. 10, 579. [2]) Wöhler, Pogg. Ann. 3, 177. Völkel, Ann. Chem. Pharm. 38, 314. [3]) Weddige, Journ. pr. Chem. [2] 9, 137.

einer alkoholischen Lösung von Sulfoxaminsäureäther[1], $\begin{matrix}CSNH_2\\COOC_2H_5\end{matrix}$, alkoholisches Ammoniak gesetzt wird. Ein Ueberschuss des letzteren, sowie längere Berührung der Krystalle mit Ammoniak ist zu vermeiden, da leicht Zersetzung erfolgt. Das Thioxamid ist in Wasser und Aether wenig löslich, in heissem Alkohol löst es sich leicht.

Wirken statt Ammoniak Aminbasen in alkoholischer Lösung auf Sulfoxaminsäureäther ein, so entstehen Derivate des Sulfoxamids: bei Anwendung von Methylamin die Verbindung $\begin{matrix}CONHCH_3\\CSNH_2\end{matrix}$, welche in gelben Nadeln krystallisirt, durch Einwirkung von Aethylamin das entsprechende Aethylthioxamid, endlich mittelst Anilins das, in tief gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 132° krystallisirende Phenylthioxamid,

$$\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CSNH_2\end{matrix}.$$

Triamide und Abkömmlinge derselben.

Von den hierher gehörigen Verbindungen sind namentlich die phenylhaltigen Derivate der Aconit- und Citronensäure-Amide genauer untersucht.

Aconitodianil[2], $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_3H_3\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}NC_6H_5\\CONHC_6H_5\end{matrix}\right.$, krystallisirt in feinen strohgelben Nadeln, welche in Wasser gar nicht, in Alkohol, selbst heissem, nur schwer löslich sind. Das Aconitodianil kann durch längeres Erhitzen von Aconitsäure mit Anilin (3 Mol.) auf 140° dargestellt werden; die geschmolzene Masse wird zur Entfernung des unangegriffenen Anilins mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, dann mit kaltem Alkohol gewaschen, endlich mit siedendem behandelt. Bei dem Erhitzen entsteht wahrscheinlich zuerst das Aconitanilid,

$$C_3H_3\left\{\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5,\\CONHC_6H_5\end{matrix}\right.$$

welches unter Austritt eines Molecüls Anilin in Aconitodianil übergeht.

[1]) Derselbe wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyankohlensäureäther dargestellt: $CNCOOC_2H_5 + H_2S = \begin{matrix}CSNH_2\\COOC_2H_5\end{matrix}$.

[2]) Pebal, Ann. Chem. Pharm. 98, 79.

Das letztere kann auch gewonnen werden durch vorsichtige Einwirkung von Anilin auf das mittelst Fünffach-Chlorphosphor aus Citronensäure erhaltene Product (s. dies Lehrb. II, 630).

Aconitomonanilsäure [1], $C_{12}H_9O_4N = C_3H_3\begin{cases}\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\} NC_6H_5\\COOH\end{cases}$, bildet kleine gelbe, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, ist eine einbasische Säure. Sie wird durch Zersetzung des Productes der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Citranilsäure (s. folg. S.) mittelst Wassers dargestellt.

Citramid [2], Triamid der Citronensäure,

$$C_6H_{11}O_4N_3 = C_3H_4OH\begin{cases}CONH_2\\CONH_2,\\CONH_2\end{cases}$$

bildet in Wasser kaum lösliche weisse Krystalle; es wird durch Behandeln von Citronensäure-Methyl- oder Aethyläther (s. dies Lehrb. II, 638) mit alkoholischem Ammoniak dargestellt.

Phenylhaltige Abkömmlinge entstehen durch Erhitzen des neutralen, sowie der beiden sauren Anilinsalze der Citronensäure.

Citranilid [3], Triphenylcitramid,

$$C_{24}H_{23}O_4N_3 = C_3H_4OH\begin{cases}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5,\\CONHC_6H_5\end{cases}$$

krystallisirt in feinen gestreiften Prismen, ist in Wasser kaum, in Alkohol ziemlich löslich.

Zu seiner Darstellung erhitzt man Citronensäure mit überschüssigem Anilin einige Zeit auf 150°; die entstandene braunrothe Masse wird mit Wasser ausgekocht, aus dem Rückstande durch siedenden Alkohol das Citranilid ausgezogen. Wird dieses mit wässerigem Ammoniak [4] im geschlossenen Rohr auf 165° erhitzt, so entsteht das Ammoniaksalz der Diphenylcitraminsäure (Citrodianilsäure), $C_3H_4OH\begin{cases}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5,\\COOH\end{cases}$ welche Säure aus Alkohol in seideglänzenden, bei 153° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Citrodianil [5], Citranilimid,

$$C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_3H_4OH\begin{cases}\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\} (NC_6H_5)'',\\CONHC_6H_5\end{cases}$$

bildet farblose, sechsseitige Tafeln; es entsteht neben Citranilid (s. oben),

[1] Pebal, Ann. Chem. Pharm. 98, 83. [2] Demondesir, Compt. rend. 33, 227. [3] Pebal, Ann. Chem. Pharm. 82, 86 u. 98, 67. [4] Pebal, daselbst 98, 90. [5] Pebal, daselbst 82, 88.

und zwar bildet es sich aus dem einfach-sauren citronensauren Anilin unter Wasserverlust:

$$C_3H_4OH \begin{cases} COONH_3C_6H_5 \\ COONH_3C_6H_5 \\ COOH \end{cases} = 3\,H_2O + C_3H_4OH \begin{cases} \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}.$$

Das Citrodianil wird auch durch Erhitzen der oben erwähnten Diphenylcitraminsäure unter Austritt eines Molecüls Wasser gebildet. Durch Kochen mit concentrirtem wässerigem Ammoniak wird das Citrodianil allmälig unter Eliminirung des Anilids in Monophenylcitraminsäure (Citranilsäure), $C_3H_4OH \begin{cases} \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NC_6H_5 \\ COOH \end{cases}$, umgewandelt. Aus dieser kann durch Einwirkung von überschüssigem Anilin wieder Citrodianil gewonnen werden:

$$C_3H_4OH \begin{cases} \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NC_6H_5 \\ COOH \end{cases} + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = H_2O + C_3H_4OH \begin{cases} \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}.$$

Amide von höher basischen Säuren sind nicht bekannt; dagegen existiren Derivate der Mellithsäure, welche in nächster Beziehung zu dem noch unbekannten Mellithamid stehen: das Paramid und die Euchronsäure; beide sind schon im 2. Bande dieses Lehrbuchs S. 709 und 712 ausführlich beschrieben. Für die Euchronsäure ist die richtige empirische Formel gebraucht; dem Paramid ist nach der damals üblichen Formel der Mellithsäure die Zusammensetzung $C_8H_2O_4N_2$ (nach neuen Atomgewichten), zugeschrieben. Seitdem man die Mellithsäure als Benzolhexacarbonsäure, $C_6(COOH)_6$, betrachtet, erscheinen die beiden stickstoffhaltigen Verbindungen als Imide der Mellithsäure: Das durch Erhitzen des mellithsauren Ammons entstehende Paramid ist Mellithtriimid $= C_6 \left(\left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NH\right)_3''$; man kann sich vorstellen, dass sich zuerst das wahre Amid der Mellithsäure, $C_6(CONH_2)_6$, bildet, welches dann unter Verlust von 3 Mol. Ammoniak in Paramid übergeht. Das gleichzeitig entstandene Ammonsalz der Euchronsäure ist als Zwischenproduct aufzufassen oder ist erst secundär aus dem Paramid erzeugt. Nach ihren Reactionen ist die Euchronsäure eine Mellithdiimiddicarbonsäure $= C_6 \begin{cases} \left(\left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NH\right)_2'' \\ (COOH)_2 \end{cases}$. Ihre Entstehung aus dem Paramid durch Einwirkung von Alkalien wird erläutert durch die Gleichung:

$$C_6 \left(\left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NH\right)_3'' + 2\,H_2O = NH_3 + C_6 \begin{cases} \left(\left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NH\right)_2'' \\ (COOH)_2 \end{cases}.$$

S u l f o n s ä u r e a m i d e.

In derselben Weise, wie durch den Eintritt des Radicals einer einbasischen Carbonsäure, R'COOH, an die Stelle eines Atoms Wasserstoff im Ammoniak ein primäres Amid entsteht (vergl. S. 437), so wird durch Substitution des Wasserstoffs mittelst eines Sulfonsäureradicals [1]), ein primäres Sulfonamid erzeugt: z. B. Phenylsulfonamid, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5SO_2)'\\H_2\end{matrix}\right\}N$, das Amid der Phenylsulfonsäure. Der Wasserstoff des Amids ist durch Radicale substituirbar; auch der des Säureradicals kann durch Atome einfacher, wie zusammengesetzter Radicale ersetzt werden. — Diamide mit den Radicalen der Disulfonsäuren sind nur in geringer Zahl bekannt. Die meisten der hier abzuhandelnden Sulfonamide werden durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chloride der Sulfonsäuren dargestellt.

Unsere Kenntniss beschränkt sich fast ausschliesslich auf die Amide der kohlenstoffreicheren Sulfonsäuren, namentlich auf das Phenylsulfonamid und dessen Derivate im weitesten Sinne.

Von den kohlenstoffärmeren Sulfonamiden ist hier das Isäthionsäureamid [2]), Oxyäthylsulfonamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4OHSO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, zu erwähnen. Dasselbe ist isomer mit Taurin (s. dies Lehrb. II, S. 768), welches Amidoäthylsulfonsäure ist. Das Isäthionamid bildet warzenförmige, bei 190 bis 193° schmelzende Krystalle, löst sich sehr leicht in Wasser, kaum in Alkohol; es wird durch mehrstündiges Erhitzen von isäthionsaurem Ammon auf 230 bis 240° dargestellt und bildet sich nach der Gleichung:

$$C_2H_4OHSO_2ONH_4 = H_2O + \left.\begin{matrix}C_2H_4OHSO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Phenylsulfonamid [3]), (Benzolsulfamid, Sulfobenzolamid),

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5SO_2)\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 149° schmelzenden Blättchen, ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether

[1]) Ueber Sulfonsäuren s. Lehrb. II, 741 ff. [2]) Seyberth, Berl. chem. Ges. 7, 391. [3]) Von Gerhardt u. Chancel entdeckt, Ann. Chem. Pharm. 87, 296.

löslich. Zu seiner Darstellung wird Phenylsulfonchlorid (s. Lehrb. II, 789) oder das -bromid mit wässerigem Ammoniak oder festem kohlensaurem Ammon zersetzt: $C_6H_5SO_2Cl + 2H_3N = \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_4NCl$. Durch kaltes Wasser wird der gebildete Salmiak gelöst, das zurückbleibende Amid sodann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Auch durch Erhitzen des benzolsulfonsauren Ammoniaks [1]) entsteht das Phenylsulfonamid in geringer Menge nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2ONH_4 = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Das Phenylsulfonamid besitzt schwach saure Eigenschaften: ein Wasserstoffatom ist durch Metalle ersetzbar; die auf diese Weise entstehenden Salze sind jedoch ziemlich unbeständig. Die Kaliumverbindung bildet sich beim Erhitzen des Amids mit Kalilauge auf 150°; sie ist aber nicht rein dargestellt. Das Silbersalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Ag\\H\end{matrix}\right\}N$, wird beim Vermischen der alkoholisch-ammoniakalischen Amidlösung mit salpetersaurem Silber als weisser krystallinischer Niederschlag gewonnen. — Die durch Eintritt von Radicalen an Stelle des einen oder beider Amidwasserstoffatome entstehenden Derivate des Phenylsulfonamids sind unten beschrieben.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Amid entsteht eine phosphorhaltige Verbindung [2]), $C_6H_5SO_2NH(PCl_2)'$, welche aus wasserfreiem Aether in glänzenden, bei 131° schmelzenden Krystallen gewonnen wird: sie bildet sich nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + PCl_5 = C_6H_5SO_2NH(PCl_2) + Cl_2 + HCl.$$

Durch Einwirkung von Wasser oder Ammoniak wird das Phenylsulfonamid sofort regenerirt.

Substitutionsproducte des Phenylsulfonamids.

Phenylsulfonanilid [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in grossen, bei 110°, unter Wasser schon bei 100° schmelzenden Prismen, ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; es bildet sich durch Ein-

1) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **140**, 294. 2) Wichelhaus, Berl. chem. Ges. **2**, 502. Die früheren Angaben Gerhardt's (Ann. Chem. Pharm. **108**, 220) sind als unrichtig erkannt. 3) Biffi, Ann. Chem. Pharm. **91**, 107. Gericke, daselbst **100**, 217.

wirkung von Anilin auf Phenylsulfonchlorid und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Durch Erhitzen von Phenylsulfonanilid mit Fünffach-Chlorphosphor [1]) auf 100⁰ entsteht unter Bildung von Salzsäure und Dreifach-Chlorphosphor Phenylsulfonchloranilid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\} N$, welches in glänzenden, bei 121⁰ schmelzenden Pyramiden gewonnen wird. Die beiden lose gebundenen Chloratome des Phosphorchlorids wirken bei dieser Reaktion substituirend, wie freies Chlor:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + (PCl_3)Cl_2 = HCl + PCl_3 + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Phenylsulfonparatoluidid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_4CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Einwirkung von Paratoluidin auf Phenylsulfonchlorid erhalten, bildet schöne, bei 120⁰ schmelzende Krystalle.

Auch durch Säureradicale kann das eine oder die beiden Amidwasserstoffatome ersetzt werden:

Phenylsulfonbenzoylamid [2]) (Benzoylsulfobenzolamid),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

durch Erhitzen gleicher Molecüle Phenylsulfonamid und Benzoylchlorid bei 150⁰ und Umkrystallisiren des Products aus siedendem Alkohol dargestellt, bildet glänzende, sich durchkreuzende Nadeln vom Schmelzpunkt 143⁰; es ist in Wasser, sowie in kaltem Aether kaum, in Alkalien leicht löslich und besitzt saure Eigenschaften. Sein Silbersalz, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5CO \\ Ag \end{matrix}\right\} N$, entsteht beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung des Amids mit salpetersaurem Silber als weisser Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt. — Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Phenylsulfonbenzoylamid entsteht eine eigenthümliche Verbindung, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ (C_6H_5CCl)'' \end{matrix}\right\} N$, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N + PCl_5 = POCl_3 + HCl + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ (C_6H_5CCl)'' \end{matrix}\right\} N.$$

[1]) Wallach und Huth, Berl. chem. Ges. 9, 426. [2]) Gerhardt und Chiozza, Compt. rend. 37, 186. 38, 457. A. Wolkow, Berl. chem. Ges. 5, 139.

Dieser Körper, welcher aus Aether in Blättchen vom Schmelzpunkt 75° krystallisirt, ist ziemlich unbeständig; durch Wasser wird das ursprüngliche Amid regenerirt; durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon bildet sich ein neues Amid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5C(NH_2) \end{matrix}\right\} N$.

Aus dem Silbersalz des Phenylsulfonbenzoylamids können durch Einwirkung von Säurechloriden Verbindungen gewonnen werden, welche als Phenylsulfonamid aufzufassen sind, in dem die beiden Amid-Wasserstoffatome durch Säureradicale substituirt sind: Durch Chloracetyl entsteht das Phenylsulfonbenzoylacetylamid, welches nicht näher beschrieben ist, durch Benzoylchlorid das Phenylsulfondibenzoylamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ (C_6H_5CO)_2 \end{matrix}\right\} N$, welches aus Aether in glänzenden, bei 120° schmelzenden Säulen krystallisirt.

Phenylsulfoncumylamid[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_9H_{11}CO \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Erhitzen von Phenylsulfonamid und Cumylchlorid dargestellt, krystallisirt in rectangulären, bei 164° schmelzenden Säulen, ist in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich; es ist gleich der Benzoylverbindung (s. oben) eine einbasische Säure, bildet ein gut krystallisirendes Silbersalz.

Diphenylsulfonamid, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5SO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch gelindes Erwärmen von Silberphenylsulfonamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ Ag \\ H \end{matrix}\right\} N$, mit Phenylsulfonchlorid und Ausziehen der Masse mit Aether in Krystallen gewonnen.

Die zwei Wasserstoffatome des Phenylsulfonamids können auch durch das Radical einer zweibasischen Säure ersetzt werden: Phenylsulfonsuccinamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ \left(C_2H_4\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)'' \end{matrix}\right\} N$, bildet aus Alkohol lange Nadeln; es entsteht durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Phenylsulfonamid.

Abkömmlinge des Phenylsulfonamids, welche durch Substitution des Wasserstoffs im Säureradical entstehen, sind in grosser Zahl bekannt und mehr oder weniger genau untersucht; hier kann es sich nicht um ausführliche Beschreibung, sondern nur um kurze Angabe der wichtigsten Amide handeln.

Die Amide der drei isomeren Monochlorphenylsulfon- sowie der drei Monobrom- und Mononitrophenylsulfonsäuren sind aus den Chloriden derselben dargestellt. In manchen Fällen haben diese Amide in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit ein Mittel zur Reindarstellung der freien Sulfonsäuren dargeboten.

[1]) Gerhardt u. Chiozza, Ann. chim. phys. [2] 46, 151.

Das schon länger bekannte Para-Chlorphenylsulfonamid [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4ClSO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus heissem Wasser in vierseitigen rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 144°, ist leicht in Alkohol und Aether löslich; es wird durch Erwärmen des Chlorphenylsulfonchlorids [2]), $C_6H_4ClSO_2Cl$, mit alkoholischem Ammoniak gewonnen; nachdem der zugleich gebildete Salmiak durch kaltes Wasser entfernt ist, wird das Amid durch Umkrystallisiren gereinigt. — Das isomere Orthochlorphenylsulfonamid [3]) krystallisirt in flachen, langgestreckten Blättchen, welche bei 182,5° schmelzen, das Metachlorphenylsulfonamid [4]) in grossen durchsichtigen Tafeln vom Schmelzpunkt 148°.

Orthobromphenylsulfonamid [5]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4BrSO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in spröden, bei 186° schmelzenden Nadeln und ist in Wasser, auch in Alkohol schwer löslich. — Parabromphenylsulfonamid [6]) bildet, aus Wasser oder Weingeist krystallisirt, flache, zwischen 160 und 161° schmelzende Nadeln, Metabromphenylsulfonamid [7]) aus heissem Wasser glänzende Blättchen, aus Alkohol kurze Prismen vom Schmelzpunkt 153 bis 154°.

Das Orthonitrophenylsulfonamid [8]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 186°, ist schwer in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol löslich. Die isomere Paraverbindung [9]) ist viel leichter, als jenes, in Wasser löslich und bildet feine, bei 131° schmelzende Nadeln; das Metanitrophenylsulfonamid [10]) krystallisirt ähnlich, besitzt jedoch den Schmelzpunkt 161° und ist in Wasser wenig löslich.

In Bezug auf andere complicirter zusammengesetzte Substitutionsproducte des Phenylsulfonamids sei hier auf die Literatur [11]) verwiesen.

Tolylsulfonamid, Toluolsulfamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Drei isomere Verbindungen, welche obiger Formel entsprechen, sind dargestellt, das Ortho-, Para- und Meta-Tolylsulfonamid; alle drei sind aus den Chloriden der entsprechenden Tolylsulfonsäuren durch Behandeln mit starkem wässerigem Ammoniak gewonnen. — Orthotolyl-

[1]) Otto u. Brummer, Zeitschr. Chem. 1867. 144. [2]) Die zur Gewinnung dieses Chlorids dienende Chlorphenylsulfonsäure wird durch Auflösen von Chlorbenzol in rauchender Schwefelsäure dargestellt. [3]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **180**, 110. [4]) Daselbst. [5]) Berndsen u. Limpricht, daselbst **177**, 102. [6]) Goslich, daselbst **180**, 98. [7]) Berndsen, daselbst **177**, 95. [8]) Limpricht, daselbst S. 78. [9]) Limpricht, daselbst S. 75. [10]) Daselbst S. 71. [11]) Goslich, daselbst **180**, 100, 104. Lenz, daselbst **181**, 28, 31, 36, 41, 43, 46. Limpricht, daselbst **181**, 202. Bahlmann, daselbst S. 207. Beckurts, daselbst S. 219, 223. 228.

sulfonamid [1]), krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Octaëdern vom Schmelzpunkt 153° und ist in Wasser sehr schwer löslich; mit alkoholischem Kali entsteht die Verbindung $\left(\begin{matrix} C_6H_4CH_3SO_2 \\ K \\ H \end{matrix}\right\} N \Bigg)_2 + H_2O$ in unbeständigen Krystallen.

Paratolylsulfonamid [2]), bildet glänzende, bei 137° schmelzende Blättchen, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, besitzt ebenfalls schwach saure Eigenschaften; sein Kaliumsalz,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3SO_2 \\ K \\ H \end{matrix}\right\} N + H_2O,$$

krystallisirt in seideartigen Nadeln.

Metatolylsulfonamid [3]), krystallisirt, wenn völlig rein, in glänzenden feinen, bei 104 bis 105° schmelzenden Nadeln; die geringsten Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt bedeutend herab.

Die Amidwasserstoffatome in den Tolylsulfonamiden können leicht durch Radicale ersetzt werden; bis jetzt sind nur Derivate der Ortho- und Paraverbindung dargestellt worden: Orthotolylsulfonbenzoylamid [4]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3SO_2 \\ C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Erhitzen des Amids mit Benzoylchlorür auf 150° gewonnen, bildet bei 110° schmelzende Täfelchen, ist in Wasser kaum, in Aether leicht löslich; es ist eine Säure, welche wohl charakterisirte Salze bildet. — Das isomere Paratolylsulfonbenzoylamid, ebenso gewonnen, krystallisirt aus siedendem Alkohol in flachen Prismen vom Schmelzpunkt 147° bis 150°, ist in Aether kaum löslich. Das eine Wasserstoffatom ist leicht durch Metalle ersetzbar.

Durch Einwirkung von Succinylchlorid (s. Lehrb. II, S. 530) auf das Paratolylsulfonamid entstehen zwei Verbindungen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} (C_6H_4CH_3SO_2) \\ \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)'' \end{matrix}\right\} N$, und $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} N\right)_2 \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)''$; in letzterer sind die 2 Atome Wasserstoff durch Metalle substituirbar. Es zeigt sich, dass der schwach saure Charakter der ursprünglichen Sulfonamide durch den Eintritt eines Säureradicals beträchtlich erhöht wird, falls noch Wasserstoff disponibel ist.

Die Zahl der darstellbaren Derivate der Tolylsulfonamide ist eine

[1]) A. Wolkow, Zeitschr. Chem. 1870, 321. 577. Hübner, Jahresber. d. Chem. 1871, 673. Beckurts, Berl. chem. Ges. 10, 945. [2]) Wolkow, Zeitschr. Chem. 1870. 323. Daselbst ältere Literatur. [3]) Müller, daselbst 1871, 299. v. Pechmann, Berl. chem. Ges. 7, 718. Beckurts, daselbst 10, 945. [4]) A. Wolkow, Zeitschr. Chem. 1870, S. 579.

unübersehbar grosse; wegen des geringen Interesses, welches die bis jetzt bekannten beanspruchen, sei nur auf die Literatur verwiesen [1]).

Das mit den oben beschriebenen Tolylsulfonamiden isomere Benzylsulfonamid [2]), $\left.\begin{matrix}(CH_2C_6H_5)SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, bildet kleine, bei 105° schmelzende Prismen, ist in Wasser ziemlich leicht löslich; es wird durch Einwirkung wässerigen Ammoniaks auf Benzylsulfonchlorid gewonnen.

Von den aus den drei bekannten Xylolen [3]) dargestellten Xylolsulfonsäuren leiten sich folgende Amide ab:

Orthoxylolsulfonamid, $\left.\begin{matrix}C_8H_9SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol in grossen Prismen vom Schmelzpunkt 144°; das Paraxylolsulfonamid bildet bei 148° schmelzende Krystalle; endlich sind zwei mit obigen Verbindungen isomere Metaxylolsulfonamide dargestellt, von denen das eine aus Alkohol perlmutterglänzende, bei 137° schmelzende Blätter, das zweite concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 95° bis 96° bildet.

Cymylsulfonamid [4]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, aus dem Cymylsulfonchlorid durch Einwirkung alkoholischen Ammons dargestellt, krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 110°; es besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure.

Naphtylsulfonamid [5]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Den beiden isomeren Naphtylsulfonsäuren entsprechen zwei durch die Bezeichnung α und β zu unterscheidende Amide, welche aus den Chloriden der Säuren durch Einwirkung wässerigen Ammoniaks gewonnen werden. Das α-Naphtylsulfonamid bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 150°, ist in Alkohol leicht löslich, das β-Amid ist schwerer in Alkohol löslich, als jenes, und krystallisirt in feinen Blättchen.

Die Diamide der drei isomeren Phenylendisulfonsäuren sind nur kurz beschrieben; sie sind aus den entsprechenden Chloriden gewonnen [6]).

Toluylendisulfondiamid [7]), $C_6H_3CH_3\left\{\begin{matrix}SO_2NH_2\\SO_2NH_2\end{matrix}\right.$. Zwei isomere Verbindungen dieser Zusammensetzung, α und β, sind aus den Chloriden

[1]) Hübner und Müller, Jahresber. d. Chem. 1871, 675; Hübner und Retschy, daselbst 1872, 592. Ann. Chem. Pharm. **177**, 60. Jenssen, Berl. chem. Ges. **7**, 55. Grete, daselbst **8**, 565. Schwanert, daselbst **10**, 31 etc. [2]) Pechmann, Berl. chem. Ges. **6**, 534. [3]) Vergl. Jacobsen, Berl. chem. Ges. **10**, 1009. Ann. Chem. Pharm. **184**, 188. [4]) Berger, Berl. chem. Ges. **10**, 976. [5]) Maicopar, Jahresber. d. Chem. 1869, 480. [6]) Drebes, Berl. chem. Ges. **9**, 553; Koerner, daselbst S. 583. [7]) Hakansson, Jahresber. d. Chem. 1872, 599.

dargestellt: die erstere bildet lange, dünne Prismen vom Schmelzpunkt 186°, die zweite Krystalle, welche bei 216° schmelzen. — Ebenso sind zwei isomere Naphtylendisulfonamide [1]), $C_{10}H_6 \begin{cases} SO_2NH_2 \\ SO_2NH_2 \end{cases}$, bekannt; das eine (α) krystallisirt in silberglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 242° und ist in Alkohol ziemlich löslich, das andere (β) bildet kleine, in Alkohol kaum lösliche Nadeln.

Amide der „Carbosulfonsäuren" (s. Lehrb. II, S. 836 ff.), welche sich den Disulfonsäuren direct anreihen, sind kaum bekannt; näher untersucht ist nur das Sulfobenzamid [2]) oder Benzoësulfonamid,

$$C_6H_4 \begin{cases} CONH_2 \\ SO_2NH_2 \end{cases},$$

welches aus absolutem Alkohol wasserfrei in glasglänzenden Krystallen, aus wässerigem in kleinen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser gewonnen wird; es ist in kaltem Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 170°. Zu seiner Darstellung behandelt man Benzoësulfonchlorid (s. Lehrb. II, 853) mit concentrirtem wässerigem Ammoniak; der mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag wird getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. — Das Benzoësulfonamid wird durch Behandeln mit Kalilauge in Benzoësulfaminsäure (Lehrb. II, 849) übergeführt. Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor [3]) entsteht zuerst die Verbindung $C_6H_4 \begin{cases} CClNH \\ SO_2NH_2 \end{cases}$, nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{cases} CONH_2 \\ SO_2NH_2 \end{cases} + PCl_5 = HCl + POCl_3 + C_6H_4 \begin{cases} CClNH \\ SO_2NH_2 \end{cases}.$$

Dieser unbeständige Körper zerlegt sich mit Wasser oder Ammoniak derart, dass Salzsäure abgespalten und Cyanphenylsulfonamid,

$$\left. \begin{matrix} C_6H_4CNSO_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N,$$

in Krystallen vom Schmelzpunkt 151° gebildet wird.

Bei der trocknen Destillation zerlegt sich erstere Verbindung in Metachlorbenzonitril, schweflige Säure und Ammoniak:

$$C_6H_4 \begin{cases} CClNH \\ SO_2NH_2 \end{cases} = C_6H_4ClCN + SO_2 + NH_3.$$

[1]) Ebert und Merz, Berl. chem. Ges. 9, 598. [2]) Limpricht und v. Uslar, Ann. Chem. Pharm. **102**, 253. [3]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 33. Wallach u. Huth, Berl. chem. Ges. 9, 426.

Pyrrhol; Picolin- und Chinolinbasen.

In diesen Abschnitt gehört eine Reihe von Verbindungen, über deren Constitution wir noch wenig oder nichts wissen, Körper, welche im Steinkohlentheer, auch in den Producten der trocknen Destillation anderer pflanzlichen, sowie thierischen Stoffe (im Knochenöl z. B.) neben einander vorkommen. Die Verbindungen der Picolin- und Chinolinreihe sind einsäurige und zwar tertiäre Basen, während das Pyrrhol nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt.

Pyrrhol, C_4H_5N, von Runge [1]) im Steinkohlentheer nachgewiesen, jedoch erst später von Anderson (s. unten) aus dem Knochenöl rein dargestellt, ist ein wasserhelles Oel von 1,077 specif. Gewicht, in reinem Zustande angenehm ätherisch riechend; es siedet bei 133° unzersetzt (seine Dampfdichte = 2,40 entspricht der obigen Formel); es ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Zur Darstellung des Pyrrhols eignet sich besonders das schleimsaure Ammon [2]), welches bei der trocknen Destillation in Ammoniak, Kohlensäure, Wasser und Pyrrhol zerfällt. Das letztere ist das Product einer secundären Reaction, indem zuerst das, Bd. II, S. 677 erwähnte Carbopyrrholamid entsteht, welches partielle Zersetzung erleidet. Die Bildung von Pyrrhol wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\underbrace{C_6H_8(H_4N)_2O_8}_{\text{Schleimsaures Ammoniak.}} = H_3N + 2\,CO_2 + 4\,H_2O + C_4H_5N$$

Bei der Destillation erhält man das Pyrrhol als, auf der Lösung von kohlensaurem Ammon und Carbopyrrholamid aufschwimmendes Oel; es wird mit Wasser gewaschen, mit Kalihydrat entwässert und dann destillirt. Die Zersetzung des schleimsauren Ammons verläuft glatter, wenn man demselben Glycerin zusetzt [3]).

1) Pogg. Ann. (1834) **31**, 67. 2) Schwanert, Ann. Chem. Pharm. **116**, 279; vergl. auch dies Lehrb. II, 674. 3) Goldschmidt, Zeitschr. Chem. 1867, 280.

Zur Gewinnung des Pyrrhols[1]) aus Knochenöl wird dieses destillirt, die flüchtigere Hälfte des Destillats mit mässig verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, und die Lösung der Destillation unterworfen. Das übergehende rohe Pyrrhol behandelt man zur Beseitigung etwa vorhandenen Picolins mit sehr verdünnter Schwefelsäure; das zurückbleibende Pyrrhol wird endlich, nach der Entwässerung mit Kali, rectificirt.

Pyrrhol bildet sich beim Erhitzen von Carbopyrrholsäure (Bd. II, 677), welche bei etwa 200° in Kohlensäure und Pyrrhol zerfällt:

$$C_5H_5NO_2 = CO_2 + C_4H_5N.$$

Ferner ist dasselbe unter den Producten der trocknen Destillation mancher Alkaloïde (z. B. Chinin, Cinchonin), sowie im Tabakrauch etc. aufgefunden worden.

Das Pyrrhol erleidet an der Luft unter Bräunung allmälige Zersetzung; zum Nachweis desselben dient das Verhalten seines Dampfes, von welchem die geringsten Mengen einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan dunkelpurpurroth färben. — Wird Pyrrhol mit überschüssiger Säure erwärmt, so bildet sich ein Farbstoff, das sog. Pyrrholroth, in orangerothen Flocken nach der Gleichung:

$$3\,C_4H_5N + H_2O = H_3N + \underbrace{C_{12}H_{14}N_2O}_{\text{Pyrrholroth.}}$$

Obwohl sich das Pyrrhol in verdünnten Säuren allmälig löst, so hat man doch keine Salze desselben darzustellen vermocht. Wäre dasselbe als das Amin[2]): $\left.\begin{matrix}(C_4H_3)'\\H_2\end{matrix}\right\}N$ aufzufassen, so müssten seine basischen Eigenschaften weit stärker ausgeprägt sein.

Mit einigen Chloriden vereinigt sich Pyrrhol zu, in Wasser unlöslichen, jedoch krystallinischen Doppelverbindungen, z. B. mit Cadmiumchlorid: $(C_4H_5N)_4(CdCl_2)_3$, mit Quecksilberchlorid: $C_4H_5N\,.\,(HgCl_2)_2$.

Aethylpyrrhol[3]), $C_6H_9N = C_4H_4(C_2H_5)N$, ist eine dem Pyrrhol sehr ähnliche Flüssigkeit, im Wasser unlöslich; es siedet bei 131°. Entsprechend der Darstellung des Pyrrhols ist Aethylpyrrhol durch Destillation von schleimsaurem Aethylamin gewonnen worden. Die obere Oelschicht des Destillats wird, wie Pyrrhol (s. vor. S.), behandelt, und so reines Aethylpyrrhol erhalten. Die Bildung desselben wird erläutert durch die Gleichung:

$$C_6H_8\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2O_8 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2\,CO_2 + 4\,H_2O + \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.$$

[1]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. 80, 63 und 105, 349. [2]) Vergl. Limpricht, Jahresber. d. Chem. 1869, 548. [3]) C. A. Bell, Berl. chem. Ges. 9, 935; Lubavin, Jahresber. d. Chem. 1869, 623. Hier sei auf die neueste Abhandlung C. A. Bell's, Berl. chem. Ges. 10, 1861, verwiesen, welche nicht mehr benutzt werden konnte; ausser Aethylpyrrhol und einigen Derivaten sind daselbst Methyl- und Amylpyrrhol beschrieben.

Die Versuche, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Pyrrhol ein Aethylpyrrhol zu gewinnen, sind ohne Erfolg geblieben. Dasselbe soll sich bilden, wenn Jodäthyl auf Kaliumpyrrhol, welches durch Auflösen von Kalium in Pyrrhol entsteht, einwirkt:

$$C_4H_4KN + C_2H_5J = KJ + C_4H_4(C_2H_5)N.$$

Phenylpyrrhol[1]), $C_4H_4(C_6H_5)N$, bildet weisse perlmutterglänzende Schuppen von campherartigem Geruch, welche bei 62⁰ schmelzen und sich an der Luft röthlich färben.

Das Phenylpyrrhol wird durch trockne Destillation des schleimsauren Anilins gewonnen:

$$C_6H_8\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2O_8 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2CO_2 + 4H_2O + C_4H_4(C_6H_5)N.$$

Zur Beseitigung des Anilins wird das Product mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Basen der Picolinreihe: Pyridin, Picolin und Homologe.

Pyridin, C_5H_5N.

Das Pyridin, das erste Glied in der Reihe der sogenannten Picolinbasen, kommt neben diesen im Steinkohlentheeröl, ferner in den durch Destillation von Torf oder bituminösem Schiefer erhaltenen Producten, am reichlichsten aber in dem Knochenöle (*oleum Dippelii*) vor.

Das Pyridin ist ein farbloses, durchdringend riechendes Oel, welches sich in Wasser in allen Verhältnissen löst und bei 116,7⁰ siedet; sein specifisches Gewicht beträgt 0,9858 bei 0⁰. Der gefundenen Dampfdichte entspricht die Formel C_5H_5N.

Zur Darstellung der Base ist das Verfahren Anderson's[2]) am meisten zu empfehlen. Derselbe unterwirft das rohe Knochenöl der Destillation; die zuerst übergegangene Hälfte und zwar der ölige Theil derselben wird mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, welche die Basen löst. Nach mehrmaligem Eindampfen der sauren Flüssigkeit wird dieselbe mit Kali übersättigt und destillirt; aus dem wässerigen Destillate erhält man durch Zusatz von festem Kali ein Gemenge von Basen als leichtes Oel, welches nach dem Entwässern mit Aetzkali fractionirt wird. Die zwischen 115⁰ und 118⁰ übergehende Portion enthält das Pyridin.

1) Köttnitz, Journ. pr. Ch. [2] 6, 148. 2) Jahresber. d. Chem. 1851, 476.

Beim Erhitzen von Cinchonin mit Kalihydrat bilden sich geringe Mengen Pyridin neben zahlreichen anderen Basen.

Nach Chapmann und Smith[1]) soll endlich durch Erhitzen von salpetersaurem Amyläther mit Phosphorsäureanhydrid Pyridin entstehen nach der Gleichung:

$$C_5H_{11}ONO_2 = C_5H_5N + 3H_2O.$$

Das Pyridin verhält sich gegen Kupfersalze, wie Ammoniak, auch fällt es Zink-, Eisen-, Mangan- und Thonerdesalze in der Kälte, Nickelsalze in der Wärme. — Die Base ist in hohem Grade beständig, sie kann mit concentrirter Salpetersäure oder Chromsäure erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. — Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Pyridin entstehen wesentlich die chlor-, brom- und jodwasserstoffsauren Salze. Bei Anwendung von trocknem Chlorgas scheint sich zugleich salzsaures Trichlorpyridin, $C_5H_2Cl_3NHCl$, zu bilden.

Natrium[2]) wirkt in der Hitze auf trocknes Pyridin polymerisirend ein; neben unverändertem Pyridin und anderen Basen entsteht Dipyridin, $C_{10}H_{10}N_2$, dessen Molecularformel durch seine Dampfdichtebestimmung festgestellt ist. Dasselbe bildet weisse, bei 108° schmelzende Krystalle und liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze; es ist eine zweisäurige Base. — Das Dipyridin vereinigt sich mit Jodäthyl, beim Erhitzen auf 100°, zu einer Ammoniumverbindung, $C_{10}H_{10}N_2(C_2H_5)_2J_2$, welche in farblosen Nadeln krystallisirt.

Das Pyridin verhält sich gegen Jodäthyl[3]) wie eine tertiäre Base, indem nur ein Molecül desselben gebunden wird; es entsteht die Verbindung $C_5H_5C_2H_5NJ$, welche beim Erkalten zu grossen rhombischen Krystallen erstarrt. Durch Behandeln ihrer wässerigen Lösung mit Silberoxyd gewinnt man eine stark alkalische, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche ohne Zweifel die Ammoniumbase, $C_5H_5C_2H_5NOH$, enthält. Mit Säuren bildet dieselbe leicht lösliche krystallisirende Salze. Anderson hat die Base Aethylpyridin genannt.

Mit Aethylenbromid[4]) vereinigt sich das Pyridin, und zwar 2 Molecüle desselben mit 1 Molecül $C_2H_4Br_2$, zu dem bromwasserstoffsauren Salz einer Diammoniumbase: $(C_5H_5)_2(C_2H_4)N_2Br_2$. Die durch Digestion mit Silberoxyd gewonnene alkalische Lösung der freien Base ist leicht zersetzbar. Das chlorwasserstoffsaure Salz bildet mit Platinchlorid ein in gelben glänzenden Blättchen krystallisirendes Doppelsalz.

Salze des Pyridins. Das Pyridin ist eine einsäurige Basis und ausgezeichnet durch die Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden.

Salzsaures Pyridin, C_5H_5NHCl, bildet einen Syrup, welcher allmälig krystallinisch erstarrt, an feuchter Luft zerfliesst, auch in Alkohol sich leicht löst. Das Salz ist unzersetzt sublimirbar. Das bromwas-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1868, 682. [2]) Anderson, Zeitschr. Chem. 1870, 37. [3]) Jahresber. d. Chem. 1854, 491. [4]) Jahresber. d. Chem. 1861, 499.

serstoff- und jodwasserstoffsaure Salz sind ebenfalls krystallinisch; ersteres bildet zerfliessliche Prismen, letzteres Tafeln. — Das salzsaure Pyridin-Platinchlorid, $(C_5H_5NHCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in abgeplatteten Prismen, welche in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich sind; von Wasser werden sie gelöst, jedoch bei längerem Kochen zersetzt unter Bildung von salzsaurem Platinopyridin. Wird das Platindoppelsalz mit einem Ueberschuss von Pyridin in wässeriger Lösung erhitzt, so entsteht salzsaures Platosopyridin. Das Platino-, sowie das Platosopyridin sollen dem Platinamin und Platosamin entsprechen.

Das salpetersaure Pyridin, $C_5H_5NHONO_2$, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in langen Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Das saure schwefelsaure Pyridin, $SO_2\begin{cases}OH\\O(C_5H_6N)\end{cases}$, bildet eine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Krystallmasse. Das schwefelsaure Pyridin vereinigt sich mit Zink- sowie Kupfervitriol zu gut krystallisirenden Doppelsalzen.

Eine Säure, welche als Pyridindicarbonsäure aufgefasst werden kann, entsteht durch Oxydation des Picolins (s. weiter unten S. 616).

Picolin, Odorin, C_6H_7N.

Unverdorben hat im Jahre 1826 aus dem Knochenöl eine Reihe von Basen isolirt, welche er Odorin, Animin, Olanin, Ammolin nannte. Anderson gewann zuerst die, jetzt Picolin genannte, Base in reinem Zustande durch Behandlung des Knochenöls in der bei Pyridin beschriebenen Weise. Die zwischen 132 und 137° erhaltene Fraction liefert nach wiederholter Rectificirung reines Picolin. — Die Base findet sich auch im Steinkohlentheeröl und in andern Destillationsproducten.

Das reine Picolin, ein wasserhelles dünnes Oel von durchdringendem Geruch und scharfem Geschmack, ein starkes Gift, siedet bei 135°, es löst sich sehr leicht in Wasser und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,9613 bei 0°. Seine Zusammensetzung, welcher die Formel C_6H_7N entspricht, ist auch durch die Dampfdichte festgestellt. Das Picolin ist demnach mit dem Anilin isomer; wie dieses, ist dasselbe eine einsäurige Base.

Synthetisch hat Baeyer[1]) das Picolin auf verschiedene Weise gewonnen; diese künstlichen Bildungsweisen werden vielleicht im Stande sein, die rationelle Constitution des Picolins und seiner Homologen aufzuklären. Einmal entsteht Picolin durch Erhitzen von Acroleïnammoniak; behandelt man das wässerige Destillat des letzteren mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure, sodann mit Kalilauge, so erhält man eine ölige

[1]) Berl. chem. Ges. 2, 355 u. 398.

Schicht, welche wesentlich aus Picolin besteht. Die Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\underbrace{2\,C_3H_4O}_{\text{Acroleïn.}} + NH_3 = 2\,H_2O + C_6H_7N$$

Diese Bildungsweise erklärt auch das Auftreten des Picolins bei dem Erhitzen thierischer Stoffe, indem aus den Fetten Acroleïn entsteht, welches mit dem stets sich bildenden Ammoniak die obige Zersetzung erleidet.

Ferner entsteht nach Baeyer das bromwasserstoffsaure Picolin durch starkes Erhitzen von Allyltribromid mit alkoholischem Ammoniak. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, indem zuerst Dimonobromallylamin (vergl. S. 85) sich bildet, welches weiter zersetzt wird, wie die folgenden Gleichungen erläutern:

$$2\,C_3H_5Br_3 + NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_3H_4Br)_2\\H\end{matrix}\right\}N + 4\,HBr$$

$$\left.\begin{matrix}(C_3H_4Br)_2\\H\end{matrix}\right\}N = C_6H_7NHBr + HBr.$$

Wie das Pyridin, so ist auch das Picolin gegen chemische Agentien sehr beständig, und wird von Salpetersäure oder Chromsäure kaum angegriffen. Durch Einwirkung von Chlor bildet sich neben salzsaurem Picolin salzsaures Trichlorpicolin; ähnlich scheint sich Brom zu verhalten. — Erhitzt man Picolin mit einer wässerigen Lösung von übermangansaurem Kali zum Sieden, so wird unter lebhafter Reaction die Base oxydirt; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure gewinnt man eine in farblosen Blättern krystallisirende zweibasische Säure von der Zusammensetzung

$$C_5H_3N\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.,$$

welche Dicarbopyridensäure [1]) genannt worden ist; ausserdem entstehen noch andere Producte. Wie diese Reaction verläuft, ist nicht ganz klar. — Durch Erwärmen von Picolin mit Natrium bildet sich ein Oel, welches dieselbe Zusammensetzung, wie das Picolin, besitzt und wahrscheinlich mit demselben polymer ist (Parapicolin).

Jodäthyl [2]) vereinigt sich nach kurzem Erwärmen auf 100° mit Picolin zu einer Verbindung, welche als Jodür einer Ammoniumbase aufzufassen ist: $C_6H_7C_2H_5NJ$. Durch Digeriren mit Silberoxyd gewinnt man eine stark alkalische Flüssigkeit, welche sich gegen Metallsalze, wie Kalilauge, verhält; beim Eindampfen erleidet sie rapid Zersetzung unter Entwickelung von Aethylamin.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Base wesentlich von den eigentlichen Ammoniumbasen. — Das Aethylpicolinjodür bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol silberglänzende Blättchen; das,

[1]) Dewar, Jahresber. der Chem. 1871, 754.
[2]) Anderson, Jahresber. der Chem. 1854, 490.

aus demselben durch Behandeln mit Chlorsilber und Platinchlorid erhaltene Doppelsalz, $\left(\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\} NCl\Big)_2$. $PtCl_4$, krystallisirt in orangerothen Tafeln. — Mit Aethylenchlorid vereinigt sich Picolin zu einer gut krystallisirenden Verbindung: $(C_6H_7)_2(C_2H_4)N_2Cl_2$.

Von seinen Salzen hat Unverdorben eine grosse Zahl beschrieben, die wichtigeren hat Anderson dargestellt. Das salzsaure Picolin, C_6H_7NHCl, bildet zerfliessliche Prismen, welche sich unverändert sublimiren lassen; mit Platinchlorid vereinigt es sich zu einem, in gelben Nadeln krystallisirenden Doppelsalz, $(C_6H_7NHCl)_2$. $PtCl_4$, welches, wie das entsprechende Pyridinsalz, durch Kochen mit Wasser unter Bildung von salzsaurem Platinopicolin zersetzt wird. — Das salpetersaure Picolin, $C_6H_7NHONO_2$, wird aus seiner concentrirten wässerigen Lösung in vierseitigen Prismen gewonnen. Das saure schwefelsaure Picolin bildet wasserhelle, höchst zerfliessliche Tafeln.

Lutidin, C_7H_9N (isomer mit Toluidin, Benzylamin).

Das Lutidin des Knochenöls ist ein farbloses, wenig aromatisch riechendes Oel, welches bei 154,5° siedet; es löst sich in 3 bis 4 Thln. Wasser und wird beim Erwärmen, ähnlich dem Coniin, aus dieser Lösung zum Theil wieder abgeschieden. Das specif. Gew. des Lutidins beträgt 0,9467 (bei 0°).

Das Lutidin ist der stete Begleiter des Pyridins und Picolins und wird, wie diese, am zweckmässigsten aus dem Knochenöl gewonnen. Die zwischen 152° und 155° übergegangene Fraction wird mit Salzsäure und sodann mit Platinchlorid versetzt. Das zuerst sich ausscheidende Salz ist wesentlich salzsaures Picolin-Platinchlorid, während aus der Mutterlauge durch Zusatz von Aether-Alkohol reines Lutidinsalz erhalten wird, aus welchem durch Destillation mit Kali die Base zu gewinnen ist.

Beim Erhitzen von Cinchonin mit Aetzkali entstehen neben anderen Basen nicht unbedeutende Mengen einer dem Lutidin sehr ähnlichen, jedoch isomeren Verbindung, welche viel leichter in Wasser löslich ist, als das Lutidin des Knochenöls.

Mit Säuren bildet das Lutidin sehr leicht lösliche Salze. Das salzsaure Lutidin-Platinchlorid, $(C_7H_9NHCl)_2$. $PtCl_4$, krystallisirt in gelben Rhomboëdern, welche häufig zu Zwillingen verwachsen sind. — Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich Lutidin in verschiedenen Verhältnissen zu Doppelverbindungen.

Collidin, $C_8H_{11}N$.

Das Collidin ist eine farblose, gewürzhaft riechende Flüssigkeit von 0,921 specif. Gew. (bei 0°), welche in Wasser fast unlöslich ist und

bei 179° siedet (Anderson). Das Aldehydcollidin (s. unten) siedet bei 176° und ist in Wasser etwas löslich. Beide Collidine lösen sich leicht in Alkohol und Aether.

Die Gewinnung dieser Base [1]) aus dem Knochenöl ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da sie sich von dem fast gleich hoch siedenden Anilin durch Fractioniren nicht trennen lässt. Zur Beseitigung des Anilins lässt man das zwischen 174° und 180° übergegangene Destillat tropfenweise zu abgekühlter starker Salpetersäure treten. Die entstandene tiefrothe Flüssigkeit wird zum Sieden erwärmt, sodann mit Wasser verdünnt und nach Abscheidung eines rothgelben Oeles mit Aetzkali destillirt.

Auch auf künstlichem Wege hat man das Collidin oder eine demselben sehr ähnliche Base dargestellt. Nach Baeyer und Ador [2]) entsteht durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Alkohol auf 130° (oder mit Harnstoff und essigsaurem Ammon) und nachheriges Destilliren ein Oel, welches Aldehydin oder Aldehydcollidin genannt ist, und mit Collidin fast in allen Eigenschaften übereinstimmt. Die Reaction scheint in folgenden Phasen zu verlaufen: Aus dem Aldehyd entsteht unter Wasserverlust Crotonaldehyd, welches unter Aufnahme von Ammoniak in Oxytetraldin umgewandelt wird; dieses geht dann durch weiteren Austritt von Wasser in Collidin über:

$$\underbrace{2\,C_2H_4O}_{\text{Aldehyd}} = \underbrace{C_4H_6O}_{\text{Crotonaldehyd.}} + H_2O$$

$$2\,C_4H_6O + H_3N = \underbrace{C_8H_{13}NO}_{\text{Oxytetraldin.}} + H_2O$$

$$C_8H_{13}NO = \underbrace{C_8H_{11}N}_{\text{Collidin.}} + H_2O$$

Collidin entsteht ferner durch Erhitzen von Aethylidenchlorid [3]) oder Aethylidenbromid, mit alkoholischem Ammoniak auf 160°, vielleicht nach den Gleichungen:

$$4\,C_2H_4Cl_2 = 5\,HCl + C_8H_{11}Cl_3.$$

$$C_8H_{11}Cl_3 + NH_3 = 3\,HCl + C_8H_{11}N.$$

Das Collidin bildet Salze, welche in Wasser leicht löslich sind, jedoch schlecht krystallisiren. Das salzsaure Collidin-Platinchlorid scheidet sich in gelben Flocken aus; das entsprechende Salz des Aldehydcollidins krystallisirt in orangerothen Prismen.

Thonerde-, Eisen-, Chrom- und Zinksalze werden durch beide Collidine gefällt.

[1]) Anderson, Jahresber. der Chem. 1854, 488. [2]) Berl. chem. Ges. 1, 189, 2, 400. Ann. Chem. Pharm. 155, 294. [3]) Kraemer, Berl. chem. Ges. 3, 262.

Mit Jodäthyl vereinigen sich beide Basen, die des Knochenöls zu einem nicht krystallisirenden Oel, das Aldehydcollidin zu einer, rhombische Tafeln bildenden Jodverbindung. Aus beiden Producten lassen sich krystallisirende Platindoppelsalze gewinnen. — Das Collidin ist, wie seine Homologen, eine tertiäre Base.

Parvolin:	Zusammensetzung:	$C_9H_{13}N$	(Siedepunkt 188°).
Coridin:	„	$C_{10}H_{15}N$	(„ 211°).
Rubidin:	„	$C_{11}H_{17}N$	(„ 230°).
Viridin:	„	$C_{12}H_{19}N$	(„ 251°).

Diese vier, noch fast gar nicht untersuchten Glieder der Picolinreihe sind im Steinkohlentheer [1]) aufgefunden; das Parvolin ist auch in den Destillationsproducten bituminöser Schiefer nachgewiesen worden.

Chinolinbasen.

Die zu dieser Reihe gehörenden einsäurigen Basen sind nach der allgemeinen Formel, $C_nH_{2n-11}N$, zusammengesetzt. Das Anfangsglied der Reihe, das Chinolin, resp. Leukolin hat die Zusammensetzung C_9H_7N. Ueber die Constitution desselben und seiner Homologen ist bis jetzt eine bestimmte Ansicht nicht möglich. — Sowohl im Steinkohlentheer, als in dem Product, welches durch Destillation von Cinchonin (s. dieses) mit Aetzkali erhalten wird, sind die Basen der Chinolinreihe enthalten; früher hielt man dieselben für identisch, neuerdings sind einige Unterschiede zwischen den aus Theer und den aus Cinchonin gewonnenen Basen aufgefunden worden, so dass eine Trennung beider Reihen und eine neue Bezeichnung [2]) vorgeschlagen ist.

Chinolin, C_9H_7N, ist die aus Cinchonin erhaltene Base genannt worden. Die von Gerhardt zuerst durch Destillation von 1 Thl. Cinchonin (oder Chinin) mit 3 Thln. Kalihydrat dargestellte und als Chinolin beschriebene Verbindung ist ein Gemenge mehrerer Basen. Man reinigt nach Williams das rohe Destillationsproduct auf folgende Weise: Durch mehrtägiges Kochen mit einem Ueberschuss von Säure wird Pyrrhol (s. dieses) verjagt, sodann durch Aetzkali ein Gemenge von Basen abgeschieden, welche nach dem Trocknen auf das sorgfältigste rectificirt werden. Die zwischen 216° und 243° übergegangenen Portionen enthalten wesent-

[1]) Thenius, Jahresber. d. Chem. 1861, 500. [2]) Williams, daselbst 1863, 431.

lich Chinolin und das folgende Glied der Reihe, Lepidin, welche durch fractionirte Krystallisation der Platinchloriddoppelsalze getrennt werden müssen.

Die im Steinkohlentheer [1]) enthaltene, mit Chinolin gleich zusammengesetzte Base wird nach Williams Leucolin genannt (Runge's Leucol). Um dasselbe rein darzustellen, werden die hoch siedenden Antheile des Theers mit salpetrigsaurem Kali und Salzsäure zur Zerstörung des Anilins und seiner Homologen erhitzt; aus der Lösung wird mittelst Kalihydrats ein Gemenge von Basen abgeschieden, welche durch Fractioniren gereinigt werden.

Das Chinolin ist ein wasserhelles, dünnflüssiges Oel (specif. Gew. 1,081), welches einen durchdringenden Geruch und brennenden Geschmack besitzt, auch stark alkalisch reagirt. Es siedet bei 238° [2]) unter geringer Zersetzung. Sein Moleculargewicht ist durch Bestimmung der Dampfdichte festgestellt. — Durch Stehen an der Luft verharzt das Chinolin allmälig. In Wasser löst es sich nur wenig, nimmt jedoch bei niederer Temperatur Wasser auf und scheint bestimmte Verbindungen mit demselben zu bilden. In Alkohol und Aether ist Chinolin leicht löslich.

Durch directe Einwirkung von Chlor und Brom erleidet Chinolin unter Verharzung eine tief eingreifende Zersetzung; lässt man Bromdampf allmälig einwirken, so erhält man neben einem amorphen Product Tribromchinolin, $C_9H_4Br_3N$, welches aus Alkohol in seideglänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 173° bis 175° krystallisirt. (Ueber die sogenannte Chinolsäure s. unter Cinchonin.)

Durch längeres Erhitzen von Chinolin mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure bildet sich Sulfochinolinsäure, $(C_9H_6N)SO_2OH$, welche aus ihrem Barytsalz durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure in glänzenden Krystallen gewonnen wird.

Beim Erwärmen von Chinolin mit Jodmethyl, Jodäthyl etc. nimmt Chinolin ein Molecül derselben auf; die entstehenden Verbindungen sind Jodüre von Ammoniumbasen; nach diesem Verhalten ist das Chinolin eine tertiäre Base, wie das Pyridin und seine Homologen. — Das durch kurzes Erhitzen von Chinolin mit Jodmethyl entstehende, gut krystallisirende Methylchinolinammoniumjodür liefert mit Silberoxyd eine stark alkalische, unbeständige Lösung, aus welcher durch Sättigen mit Salzsäure und Platinchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz, $\left(\begin{matrix}C_9H_7\\CH_3\end{matrix}\Big\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, gefällt wird.

Das durch Erwärmen mit Jodäthyl aus Chinolin entstehende Jodür verhält sich gegen Silberoxyd, wie das obige, ihm homologe. Die resultirende alkalische Lösung zersetzt sich beim Verdampfen unter prächti-

[1]) Das rohe Naphtalin enthält ebenfalls Chinolinbasen. [2]) Der Siedepunkt des reinen Leucolins ist noch nicht sicher festgestellt; in seinen Eigenschaften stimmt es mit Chinolin wesentlich überein.

gem Farbenwechsel. Auch die Salze der Base scheinen in der Wärme dergleichen Zersetzung zu unterliegen. — Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_9H_7C_2H_5NCl)_2 . PtCl_4$, wird als goldgelber, schwer löslicher Niederschlag gewonnen.

Jodamyl vereinigt sich bei 100⁰ rasch mit Chinolin zu dem schön krystallisirenden Jodür, $\left.\begin{matrix}C_9H_7\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\} NJ$, welches zuerst mit Wasser, dann mit Ammoniak oder Kali erhitzt, einen prächtigen Farbstoff, das Cyanin, liefert (vergl. weiter unten S. 622).

Durch Erhitzen von schwefelsaurem Methyl- oder Aethyläther mit Chinolin und Zersetzung der entstandenen Verbindungen mit Kali bilden sich ebenfalls Farbstoffe, das sogenannte Methyl- und Aethylirisin, welche dem Cyanin verwandt sind.

Von Chinolinsalzen ist eine grosse Zahl beschrieben, jedoch fehlen häufig die Belege für die Reinheit des angewandten Chinolins. — Das chlorwasserstoffsaure Salz, welches in Nadeln krystallisirt, bildet Doppelsalze mit Dreifach-Chlorantimon, Chlorcadmium, Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid, welche sämmtlich gut krystallisiren. Die am genauesten untersuchte Verbindung mit Platinchlorid besitzt die Zusammensetzung: $(C_9H_7NHCl)_2 . PtCl_4$ und bildet schön gelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das salpetersaure Chinolin, $C_9H_7NHONO_2$, krystallisirt aus Alkohol in weissen luftbeständigen Nadeln. Auch das schwefelsaure und saure oxalsaure Chinolin sind krystallisirbar.

Das Chinolin selbst vereinigt sich mit vielen Metallsalzen zu krystallisirenden Verbindungen (z. B. mit Chlorzink, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd). Andere Salzlösungen werden durch Chinolin gefällt, so Thonerde-, Eisenoxydsalze, salpetersaures Silber u. a.

Lepidin, $C_{10}H_9N$, ist die aus Cinchonin gewonnene, Iridolin, die gleich zusammengesetzte Base aus Steinkohlentheer, genannt worden (Williams). Das erstere siedet zwischen 266⁰ und 271⁰, das andere zwischen 252⁰ und 257⁰. Aus den betreffenden Fractionen werden die Basen durch Rectificiren rein dargestellt. Die gleiche Formel für dieselben ist durch Analysen und durch Dampfdichtebestimmungen festgestellt. In der Nähe des Siedepunktes erleiden beide eine geringe partielle Zersetzung.

Die Verbindungen des Lepidins resp. Iridolins mit Salzsäure, Salpeter- und Chromsäure krystallisiren, ebenso Doppelsalze des salzsauren Lepidins mit Cadmium- und Platinchlorid.

Die beiden Basen von der Zusammensetzung $C_{10}H_9N$ vereinigen sich mit je einem Molecül Methyl-, Aethyl- und Amyljodür zu krystallisirenden Jodüren. Aus dem Amyllepidinjodür entsteht durch Behandeln mit Kali ein schön blauer Farbstoff (Chinolinblau, Cyanin).

Das nächste homologe Glied der Chinolinreihe von der Formel $C_{11}H_{11}N$ ist das Dispolin (aus Cinchonin), resp. das Cryptidin (aus

Steinkohlentheer). Da beide Basen durch fractionirte Destillation von ihren niederen Homologen nicht getrennt werden können, so führt man das bei 274° übergegangene Destillat nach dem Sättigen mit Salzsäure in das Platinchloriddoppelsalz über, welches aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. — Von den Eigenschaften dieser Basen ist ebenso wenig etwas bekannt, wie von denen der höheren Glieder. Dass in den Producten der Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat Basen mit höherem Kohlenstoffgehalt vorkommen, ist durch die Zusammensetzung der Doppelverbindungen von den salzsauren Basen mit Platinchlorid nachgewiesen worden. Diese Salze können durch fractionirte Krystallisation getrennt werden, da die mit höherem Kohlenstoffgehalt als die schwerer löslichen zuerst ausgeschieden werden. Williams hat folgende Basen unterschieden:

Tetrahirolin:	$C_{12}H_{13}N$.
Pentahirolin:	$C_{13}H_{15}N$.
Isolin:	$C_{14}H_{17}N$.
Ettidin:	$C_{15}H_{19}N$.
Validin:	$C_{16}H_{21}N$.

Anhang zu den Chinolinbasen:

Cyanin, Chinolinblau.

Die Entstehung der, Cyanin genannten, Farbstoffe aus Chinolin, resp. Lepidin ist schon oben erwähnt worden. In beschränktem Maasse hat die Technik diese Farbstoffe zu verwerthen gesucht. Die Producte des Handels haben, je nachdem sie aus Chinolin oder Lepidin bereitet werden, eine wechselnde Zusammensetzung. Nach der Untersuchung eines „Jodcyanins" von Merz und Nadler [1]) bestand ein Baseler Fabrikat wesentlich aus dem Jodür, $C_{28}H_{35}N_2J$. Die Entstehung desselben aus Amylchinolinjodür (s. vor. S.) durch Einwirkung von Kali erhellt aus folgender Gleichung:

$$2\left(\begin{matrix}C_9H_7\\C_5H_{11}\end{matrix}\Big\} NJ\right) + KOH = H_2O + KJ + \underbrace{C_{28}H_{35}N_2J}_{\text{Jodcyanin.}}$$

Das Jodcyanin krystallisirt aus Alkohol, in welchem es sich mit prächtig blauer Farbe löst, in cantharidengrünen Schuppen, welche bei 100° unter Wasserverlust zu einer bronzefarbenen Masse schmelzen. Durch Behandeln des Jodcyanins mit Silberoxyd erhält man in Lösung die freie Base, $C_{28}H_{35}N_2OH$. Dieselbe vermag mit Säuren 3 Reihen von Salzen zu bilden, indem Verbindungen mit einem Aequivalent Säure, z. B. das

[1]) Jahresber. d. Chem. 1867. 512.

Jodcyanin, noch 1 und 2 Molecüle Salzsäure aufnehmen können. Das salpetersaure Cyanin, $C_{28}H_{35}N_2(ONO_2) + H_2O$, krystallisirt in bronzefarbenen Nadeln und kann ebenfalls noch 1 und 2 Molecüle Salzsäure binden. — Es ist noch höchst zweifelhaft, ob man das Cyanin als Diamin auffassen darf.

Ein anderes, in Paris fabricirtes, Jodcyanin muss nach Hofmann [1]) von Lepidin abgeleitet werden, da es die Zusammensetzung $C_{30}H_{39}N_2J$ besitzt. Dasselbe ist in Aether gar nicht, in Alkohol mit schön blauer Farbe löslich; es krystallisirt aus diesem in metallisch glänzenden, grünen Prismen. Durch Silberoxyd wird die freie Base in Lösung erhalten, beim Abdunsten bleibt sie als undeutlich krystallinische, dunkelblaue Masse zurück. — Das Jodür zerfällt beim Erhitzen in Lepidin, Jodamyl und Amylen nach der Gleichung:

$$C_{30}H_{39}N_2J = 2\,C_{10}H_9N + C_5H_{11}J + C_5H_{10}.$$

Wie das aus Chinolin entstandene Jodcyanin, vermag sich das aus Lepidin gewonnene mit 1 Molecül Salz- oder Jodwasserstoffsäure zu vereinigen, bildet jedoch damit ziemlich unbeständige Salze. — Da die beiden Farbstoffe nicht sehr stabil sind, werden sie für die Technik keinen dauernden Werth behalten. — Zu bemerken ist noch, dass eine verdünnte Lösung von Cyanin als höchst empfindliches Reagens auf Säuren und Basen, also auch beim Titriren, zu verwerthen ist; erstere entfärben die Flüssigkeit, die Basen bläuen intensiv eine schwach saure Lösung.

[1]) Jahresber. d. Chem. 1862, 351.

Alkaloïde.

Die Alkaloïde zerfallen in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige; sie finden sich zum grössten Theil in Pflanzen, deren Extracte ihre giftigen oder heilsamen Wirkungen diesen Bestandtheilen häufig verdanken. Einige stickstoffreiche Verbindungen, welche bisher nur in thierischen Organismen aufgefunden sind, wie Xanthin, Sarkin, Guanin, haben unter den, sonst ausschliesslich pflanzlichen Alkaloïden, Platz gefunden.

Alle hier abzuhandelnden Verbindungen besitzen mehr oder minder ausgeprägt basische Eigenschaften, sie bilden mit Säuren wohl charakterisirte Salze. Die sauerstofffreien Alkaloïde sind die stärkeren Basen, zugleich unzersetzt flüchtig; die sauerstoffhaltigen, deren basischer Charakter mit Zunahme des Sauerstoffgehalts abgeschwächt wird, sind nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Zur Gewinnung der Alkaloïde werden die Pflanzentheile mit Wasser oder besser mit verdünnten Säuren (Salzsäure, Weinsäure etc.) oder auch mit Alkohol ausgezogen. Die flüchtigen Basen sind durch Destillation der Extracte mit Aetzkali leicht rein zu erhalten; die sauerstoffhaltigen müssen durch umständliche Methoden (Ueberführung in Salze, Zersetzung derselben nach vorherigem Ausfällen von Verunreinigungen mittelst essigsauren Bleies etc.) gereinigt werden.

Die Alkaloïde zeigen in ihrem Verhalten gegen manche Reagentien eine grosse Familienähnlichkeit: sie werden aus den Lösungen ihrer Salze durch Gerbsäure, Phosphor-Molybdän-, Phosphor-Wolframsäure etc., durch Kalium-Quecksilber-Jodid und andere Doppelsalze in Form schwer löslicher Verbindungen gefällt. Durch Vermischen ihrer salzsauren Lösungen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium entstehen Polyjodide [1]), welche in ausgezeichnetem Grade Di- oder Pleochroïsmus zeigen.

Zur quantitativen Bestimmung und zum Nachweis der Alkaloïde [2]), auf welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen grosser Werth

[1]) S. namentlich Jörgensen's Untersuchungen Journ. pr. Ch. **2**, 433; **3**, 145. 328; **14**, 213. 356. [2]) Für manche derselben kennt man bis jetzt keinerlei specifische Reactionen.

gelegt wird, bedient man sich der Unlöslichkeit der Alkaloïdsalze in Aether, Chloroform, Benzol etc., welche Lösungsmittel dagegen Fette, Farbstoffe, Harze etc. aufnehmen; die nachher durch Natronhydrat oder kohlensaures Natron freigemachten Basen werden sodann beim Schütteln mit denselben Lösungsmitteln von diesen aufgenommen und können quantitativ, sowie qualitativ bestimmt werden [1]).

Sauerstofffreie (flüchtige) Alkaloïde.

Coniin (Conicin), $C_8H_{15}N$.

Das Coniin kommt im Kraut und Samen, sowie den Blüthen des Schierling (*Conium maculatum*) neben geringen Mengen von Conydrin (s. weiter unten) vor; auch soll das Alkaloïd sich im alkoholischen Extract der Imperatoriawurzel finden. — Synthetisch hat man nicht das Coniin selbst, sondern eine isomere Base, das Paraconiin (s. unten), dargestellt.

Die älteren Angaben über Coniin und seine Salze sind häufig unrichtig, da meistens unreine Producte untersucht worden sind. Nach Wertheim ist das Coniin ein farbloses Oel (von dem specif. Gew. 0,89), welches bei 163,5° siedet (die von Anderen angegebenen Siedepunkte schwanken zwischen 168° und 212°); es wirkt schon in kleinen Dosen äusserst giftig, riecht durchdringend und widrig. Das Coniin löst sich nur wenig in Wasser, dagegen nimmt 1 Thl. desselben bei starker Kälte ein gleiches Gewicht Wasser, bei 15° ein Drittel seines Gewichts auf. Die stark alkalischen Lösungen von Wasser in Coniin trüben sich beim Erwärmen durch Ausscheidung der Base. In Alkohol und Aether ist dieselbe leicht löslich.

Zur Gewinnung [2]) der Base erschöpft man die frischen Blüthen oder Samen der Schierlingspflanze mit heisser verdünnter Schwefelsäure, übersättigt die Lösung mit Kalk und destillirt rasch ab. Das mit Schwefelsäure neutralisirte Destillat wird nach dem Eindampfen zur Entfernung des schwefelsauren Ammons mit absolutem Alkohol ausgezogen; nach Verdunsten des letzteren wird der Rückstand mit concentrirter Kalilauge zersetzt. Die Base erhält man durch Schütteln mit Aether in Lösung. Nach Verjagung des Aethers destillirt man vorsichtig aus dem Oelbade im Wasserstoffstrom und gewinnt so farbloses Coniin. In der Retorte bleibt Conydrin (S. 628) zurück. — Nach einer andern Vorschrift

[1]) Ueber die speciellen Methoden der Gewinnung, des Nachweises und der Bestimmung der einzelnen Alkaloïde vergl. die Handbücher der Toxicologie von Th. u. A. Husemann, Sonnenschein, Dragendorff, Otto etc., ferner Stas, Jahresber. d. Chem. 1851, 640. [2]) Wertheim, Ann. Chem. Pharm. **100**, 335; **123**, 157.

werden die Samen der Pflanze mit Alkohol extrahirt, und der Rückstand der alkoholischen Lösung mit Aetzkali destillirt.

Das trockne Coniin lässt sich leicht entzünden. — Bei Zutritt der Luft unterliegt es einer allmäligen Oxydation: es färbt sich gelb, dann braun und verharzt nach und nach. Silberoxyd wird von Coniin leicht reducirt. Durch Oxydation der Base mit Salpetersäure oder mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure entsteht Buttersäure, wenn auch in geringen Mengen.

Das Coniin ist eine einsäurige Base; seine Salze sind zum grossen Theil zerfliesslich. Das salzsaure Coniin, $C_8H_{15}NHCl$, am besten zu erhalten durch Stehenlassen von Coniin in einer Salzsäureatmosphäre, bildet blätterige, dem rhombischen System angehörende Krystalle. Das salpetersaure und das schwefelsaure Coniin krystallisiren nur schwer, das oxalsaure bildet prismatische Krystalle.

Chlor, Brom und Jod wirken auf Coniin heftig ein unter Bildung krystallinischer Verbindungen, deren Zusammensetzung nicht festgestellt ist. — Die Reaction von salpetriger Säure [1]) auf Coniin ist von Interesse. Sättigt man die gut abgekühlte, reine Base mit salpetriger Säure, so wird von derselben 1 Molecül aufgenommen unter Verdoppelung des Volumens und Grünfärbung. Die nicht gebundene Säure wird bei 30° durch einen Strom von Kohlensäure entfernt. Die entstandene Verbindung wird durch Wasser im Sinne folgender Gleichung zersetzt:

$$C_8H_{15}N \, . \, N_2O_3 + H_2O = HONO_2 + \underbrace{C_8H_{16}N_2O}_{\text{Azoconydrin.}}$$

Im Wasser ist Salpetersäure gelöst, auf demselben schwimmt ein Oel, welches nach wiederholtem Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron, und Trocknen über Chlorcalcium die obige Zusammensetzung besitzt, und Azoconydrin genannt ist. Dasselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich, reagirt neutral, löst sich in starken Säuren ohne Veränderung, dagegen nicht in Alkalien. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich Azoconydrin unter Entwickelung coniinartig riechender Dämpfe. — Wird es in trockner Salzsäure erwärmt, so entsteht salzsaures Coniin unter Entwickelung eines Gemenges von Stickstoff und Stickoxyd; die Volume beider Gase stehen genau im Verhältniss 1 : 2. — Durch Erhitzen von 1 Thl. Azoconydrin mit 3 Thln. Phosphorsäureanhydrid und 8 Thln. Glaspulver im luftleeren Raum entsteht unter Austritt eines Molecüls Wasser und Stickstoff ein Kohlenwasserstoff, das Conylen von der Zusammensetzung C_8H_{14} nach der Gleichung:

$$C_8H_{16}N_2O = C_8H_{14} + N_2 + H_2O.$$

Das Conylen, eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, siedet bei 128°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

[1]) Wertheim, Ann. Chem. Pharm. 123, 157.

Nach Wertheim wäre das Azoconydrin als Conydrin (s S. 628), $C_8H_{17}NO$, aufzufassen, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Stickstoff ersetzt ist. Vielleicht ist dasselbe eine Nitrosoverbindung.

Das Verhalten des Coniins zu Jodmethyl und Jodäthyl[1]) zeigt, dass dasselbe eine secundäre Base ist, also ein Ammoniak, in welchem zwei Wasserstoffatome durch das Radical $(C_8H_{14})''$ substituirt sind: $\left.\begin{matrix}(C_8H_{14})''\\ H\end{matrix}\right\}N$.

Methylconiin, $C_8H_{14}(CH_3)N$, entsteht in Verbindung mit Jodwasserstoff bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Coniin, und ist ein constanter Gemengtheil des käuflichen Coniins; es bildet sich ferner bei der Destillation von Aethyl-Methylconiinammoniumoxydhydrat (s. unten). Das Methylconiin ist ein, wie Coniin, riechendes Oel, leichter, als Wasser.

Aethylconiin, $C_8H_{14}(C_2H_5)N$. Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht durch Erhitzen von Coniin mit Jodäthyl auf 100°. Der Inhalt der Röhre wird mit Wasser behandelt, die Lösung vom unveränderten Jodäthyl getrennt und mit Aetzkali zersetzt. Das Aethylconiin wird als röthlich gelbes Oel abgeschieden, und nach dem Trocknen mit Aetzkali im Wasserstoffstrom rectificirt. Rein ist es ein farbloses, coniinartig riechendes Oel, welches keinen constanten Siedepunkt besitzt. — Die Verbindungen der Base mit Jod- und Chlorwasserstoffsäure sind höchst zerfliesslich; besser krystallisiren die Doppelsalze mit Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid.

Aethylconiin vereinigt sich beim Erwärmen auf 100° leicht mit einem Molecül Aethyljodür zu der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}NJ$, dem Jodür des Diäthylconiinammoniums, welches weisse, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Krystalle bildet. Durch Digeriren der wässerigen Lösung mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalische, geruchlose und bitter schmeckende Lösung von Diäthylconiinammoniumoxydhydrat,

$$\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}NOH.$$

Durch Sättigen derselben mit Säuren entstehen Salze dieser Base; dargestellt sind Doppelsalze des Chlorürs mit Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid, welche krystallisiren.

Durch Erhitzen des Methylconiins mit Jodäthyl erhält man Aethylmethylconiinammoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\ C_2H_5\\ CH_3\end{matrix}\right\}NJ$, welches aus Wasser oder Alkohol in schönen weissen Nadeln krystallisirt. Die demselben entsprechende Base $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\ C_2H_5\\ CH_3\end{matrix}\right\}NOH$ wird aus dem Jodür durch Zersetzung mittelst Silber-

[1]) Kekulé und v. Planta, Ann. Chem. Pharm. 89, 129.

oxyds gewonnen. Die stark alkalische Lösung, welche sich wie Kalilauge verhält, hinterlässt beim vorsichtigen Abdunsten eine zerfliessliche Masse, welche, stärker erhitzt, in Wasser, Aethylen und Methylconiin zerfällt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{14} \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} NOH = H_2O + C_2H_4 + \left.\begin{matrix} C_8H_{14} \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N.$$

Die Lösung der Base zieht begierig Kohlensäure an; das kohlensaure Salz scheidet sich nach dem Eindunsten in langen Nadeln aus. — Das chlorwasserstoffsaure Salz vereinigt sich mit Goldchlorid zu einer in Nadeln, mit Platinchlorid zu einer in gelben Octaëdern krystallisirenden Doppelverbindung.

Paraconiin, isomer mit Coniin, also von der Zusammensetzung: $C_8H_{15}N$. Während das Coniin eine secundäre Base ist, hat das Verhalten des Paraconiins zu Jodäthyl ergeben, dass es als eine tertiäre aufgefasst werden muss.

Das Paraconiin ist künstlich aus Dibutyraldin [1]), einem Producte der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Butyraldehyd, dargestellt worden. Das Dibutyraldin wird mit wenig Alkohol auf 130° bis 150° im geschlossenen Rohre erwärmt, nach dem Oeffnen desselben noch einmal bis 200° erhitzt. Nach mehrmaliger Destillation des Productes mit Wasserdampf wird das gewonnene Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Basen zur Entfernung der ersteren, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, mit Aether geschüttelt. Die alkalisch gemachte Salzlösung giebt an Aether die entstandenen Basen ab, welche dann fractionirt werden.

Das Paraconiin geht zwischen 168° und 170° als ölige Flüssigkeit von 0,913 specif. Gew. (bei 0°) über; es ist optisch inactiv, während das Coniin rechtsdrehend wirkt. Mit einem Molecül Jodäthyl vereinigt es sich direct zu Aethylparaconiinjodür, welches in wässeriger Lösung durch Silberoxyd unter Bildung einer starken Base zersetzt wird. — Das Paraconiin wirkt, wie das Coniin, höchst giftig, auch ist es demselben in Geruch und Geschmack sehr ähnlich.

Conydrin [2]), $C_8H_{17}NO$, kommt, wie schon erwähnt, in geringen Mengen neben Coniin in den Blüthen und reifen Samen von Conium maculatum vor. Das in der Retorte zurückbleibende (vergl. S. 625) Conydrin wird durch vorsichtiges Erhitzen sublimirt, sodann durch starkes Pressen von anhängendem Coniin befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt. (Aus 100 Kg frischer Blüthen werden 6 g reines Conydrin gewonnen, aus 100 Kg Samen 12 g.)

Das Conydrin krystallisirt in glänzenden, irisirenden Blättern, die weit unter 100° schmelzen; bei stärkerem Erhitzen riecht es dem Coniin

[1]) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **157**, 352 u. **166**, 88. [2]) Wertheim, daselbst **100**, 328.

sehr ähnlich, wirkt jedoch weniger giftig, als dieses. Es löst sich ziemlich leicht mit stark alkalischer Reaction in Wasser. — Das Conydrin enthält nach seiner Formel die Elemente von 1 Mol. Wasser mehr, als Coniin; durch starkes Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid geht das erstere in der That unter Wasserverlust in Coniin über.

Salzsaures Conydrin krystallisirt nicht; seine alkoholische Lösung liefert mit überschüssigem, in Weingeist gelöstem Platinchlorid schöne hyacinthrothe Krystalltafeln des Doppelsalzes: $(C_8H_{17}NOHCl)_2 . PtCl_4$.

Das Conydrin ist eine secundäre Base, wie sich aus der Einwirkung von Jodäthyl auf dasselbe ergeben hat.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$.

Das Nicotin ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von scharfem, namentlich beim Erwärmen hervortretendem Geruch und brennend scharfem Geschmack, äusserst giftig (5 mg tödten einen Hund).

Das Nicotin erleidet beim Sieden eine geringe Zersetzung; der Siedepunkt liegt zwischen 240° und 250° [1]. Auch beim Stehen an der Luft verändert es sich unter Verharzung. Während man früher für Nicotin die Zusammensetzung C_5H_7N annahm, hat die Dampfdichte (5,607) ergeben, dass die Formel verdoppelt werden muss. Somit ist das Nicotin eine zweisäurige Base.

Das Nicotin löst sich ziemlich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction, sehr leicht in Alkohol und Aether. — Es kommt in den verschiedenen Tabakspflanzen, an eine Säure (Aepfelsäure?) gebunden, vor. Durch Behandeln mit heissem Alkohol kann man dasselbe ausziehen. Der Gehalt des Tabaks an Nicotin schwankt bei den verschiedenen Sorten zwischen 1,5 und 8 Proc. Zur Gewinnung [2] der Base erhitzt man Tabak mit stark verdünnter Schwefelsäure [3] oder Salzsäure, dampft den Extract unter Zusatz von Holzkohlenpulver zur Trockne ein, und behandelt den Rückstand mit warmem 90procentigem Alkohol. Das nach Verdunsten des Filtrats Zurückbleibende wird in Wasser gelöst und nach Trennung von einem Harze mit Aetzkali destillirt. Das so gewonnene, geringe Mengen Ammoniak enthaltende Nicotin kann durch Behandlung seines trocknen schwefelsauren Salzes mit starkem Alkohol davon befreit werden. Das Nicotin wird am besten durch Stehenlassen über Natrium und nachherige Destillation über Aetzbaryt im Wasserstoffstrom wasserfrei und rein erhalten (Melsens) [4].

[1] Die Angaben für das specif. Gewicht schwanken zwischen 1,027 und 1,048.
[2] Pribram, Jahresber. d. Chem. 1867, 516. [3] Beim Destilliren des Tabaks mit wenig Wasser erhält man Nicotianin (oder Tabakscampher), eine indifferente, stickstoffhaltige Substanz. [4] Die älteren Darstellungsmethoden sind der oben mitgetheilten ähnlich.

Die Salze des Nicotins sind im Allgemeinen nicht flüchtig, in Alkohol und Wasser löslich. Das salzsaure Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2$, krystallisirt in glänzenden Blättchen, vereinigt sich mit Cadmium-, Zink-, Quecksilber- und Platinchlorid zu krystallisirenden Doppelsalzen. Das salzsaure Nicotin-Platinchlorid krystallisirt in röthlichgelben vierseitigen Prismen, welche in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich sind. — Das Nicotin selbst bildet mit verschiedenen Metallsalzen, z. B. Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silber, gut charakterisirte Verbindungen. Andere Salze werden durch Nicotin gefällt; so Mangan-, Eisen-, Zink- und Bleisalze.

Man hat Nicotin der Einwirkung der verschiedensten Agentien unterworfen, ohne bisher zu einer bestimmten Ansicht über die Constitution desselben gelangt zu sein. Chlor, Brom, Jod reagiren energisch auf Nicotin unter Bildung krystallinischer Producte. Lässt man eine Lösung der Base in Aether zu gleichfalls in Aether gelöstem Brom fliessen, so erhält man eine rothe ölige Verbindung, welche aus kaltem Alkohol in hellrothen, prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}Br_5N_2$ krystallisirt. Da durch Kali, Ammoniak etc. diesem Producte Brom entzogen wird unter Bildung von Dibromnicotin, $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, so ist dasselbe als bromwasserstoffsaures Dibromnicotindibromid,

$$C_{10}H_{12}Br_2N_2 \,.\, HBr \,.\, Br_2,$$

aufzufassen. — Das Dibromnicotin, welches in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist, vereinigt sich mit Säuren zu Salzen, welche besser, als die des Nicotins krystallisiren. — Durch Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Nicotin entsteht eine in langen dichroïtischen Nadeln krystallisirende Verbindung, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2 \,.\, HJ \,.\, J_2$.

Nach Huber[1]) soll Nicotin bei der Oxydation mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine Amidosäure, $C_6H_5NO_2$, liefern. Nach Weidel[2]) ist dieselbe identisch mit der, von ihm durch Oxydation des Nicotins mittelst Salpetersäure gewonnenen Nicotinsäure, welche durch Zusatz von 1 Thl. des Alkaloïds zu 25 Thln. abgekühlter rauchender Salpetersäure entsteht. Die nach dem Eindampfen sich ausscheidenden Krystalle sind eine Verbindung der Nicotinsäure mit Salpetersäure. Die Nicotinsäure selbst, welche nur schwach saure Eigenschaften besitzt, sich dagegen mit Säuren vereinigt, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_8N_2O_3$, und bildet concentrisch gruppirte Krystalle, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Ihre Bildungsweise erhellt aus der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}N_2 + O_6 = C_{10}H_8N_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Durch Erhitzen des Nicotins mit Aetzkali werden kleine Mengen Pyridin gebildet.

1) Berl. chem. Ges. 3, 849. 2) Jahresber. d. Chem. 1872, 750.

Wie sich Nicotin mit Methyl- und Aethyljodür leicht vereinigt (s. unten), so verbindet es sich auch mit Säurechloriden, z. B. Benzoylchlorid, zu einer zähen Masse, welche aus wasserfreiem Aether in zerfliesslichen Krystallen gewonnen wird. Die entstandene Verbindung ist Dibenzoylnicotinchlorid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(C_6H_5CO)_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$.

Nach seinem Verhalten zu Jodmethyl und anderen Jodüren ist das Nicotin eine tertiäre Base; als Diamin vermag es sich mit 2 Molecülen der betreffenden Jodüre zu verbinden. Vermischt man Nicotin mit überschüssigem Jodmethyl, so erfolgt die Vereinigung von selbst; das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Jodür, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\} N_2J_2$, wird nach dem Waschen mit Alkohol, in welchem es sich kaum löst, aus Wasser umkrystallisirt. Durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Silberoxyd wird eine stark alkalische, intensiv bittere Flüssigkeit erhalten, in welcher die freie Base, das Dimethylnicotinammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\} N_2(OH)_2$, enthalten ist; beim Verdunsten bleibt es als zäher Rückstand übrig. Die Salze der Base krystallisiren schlecht; das Chlorür vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem in kaltem Wasser schwer löslichen Doppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 . PtCl_4$.

Diäthylnicotinammoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2J_2$, wird durch Erhitzen von Jodäthyl mit Nicotin auf 100° gewonnen; das gelbe krystallinische Product schiesst aus Wasser in strahligen Krystallen an. Durch Silberoxyd erhält man eine stark alkalische Lösung der freien Base, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2(OH)_2$, welche in hohem Grade unbeständig ist. — Wie Jodäthyl, so wirkt Bromäthyl; es vereinigt sich mit Nicotin zu höchst zerfliesslichen Krystallen. Das Jodür und das Bromür der Base spalten sich beim Erhitzen wieder in Nicotin und Jod- resp. Bromäthyl. — Die Doppelverbindung des Chlorürs mit Goldchlorid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 . (AuCl_3)_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben Nadeln, die mit Platinchlorid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 . PtCl_4$, in orangerothen rhombischen Säulen.

Die durch Vereinigung des Nicotins mit Amyljodür entstehende Verbindung, sowie andere Salze der entsprechenden Base sind nicht näher beschrieben.

Sparteïn[1]), $C_{15}H_{26}N_2$.

Das Sparteïn ist ein farbloses, dickflüssiges Oel von schwachem, anilinartigem Geruch, bitterem Geschmack, stark alkalisch reagirend; es siedet bei 288°, löst sich kaum in Wasser und färbt sich an der Luft braun. In seinen giftigen Wirkungen steht dasselbe dem Coniin und Nicotin erheblich nach. — Aus dem Verhalten des Sparteïns zu Jodäthyl geht hervor, dass es ein tertiäres Diamin, wie das Nicotin, ist.

Dies sauerstofffreie Alkaloïd kommt im *Spartium Scoparium* vor; zu seiner Darstellung wird die Pflanze mit sehr verdünnter Schwefelsäure erwärmt, der stark eingedampfte Auszug mit Natronlauge destillirt, und das mit Salzsäure neutralisirte, zur Trockne gebrachte Destillat mit feuchtem Aetzkali erhitzt. Das Sparteïn geht als Oel über und wird durch längeres Erwärmen über Natrium und Rectificiren im Wasserstoffstrom rein erhalten.

Die Verbindungen des Sparteïns mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sind amorphe harzartige Producte, welche jedoch mit einigen Metallsalzen gut krystallisirende Doppelverbindungen liefern. Salzsaures Sparteïn-Chlorzink bildet weisse glänzende Nadeln; salzsaures Sparteïn-Goldchlorid, $C_{15}H_{26}N_2 . 2 HCl . (AuCl_3)_2$, krystallisirt aus Salzsäure in gelben Blättchen, salzsaures Sparteïn-Platinchlorid, $C_{15}H_{26}N_2 . 2 HCl . PtCl_4 + H_2O$, wird als gelber krystallinischer Niederschlag gewonnen. — Jodwasserstoffsaures Sparteïn-Jodzink,

$$C_{15}H_{26}N_2 . 2 HJ . ZnJ_2,$$

bildet feine, am Licht sich bräunende Nadeln. — Pikrinsaures Sparteïn krystallisirt dem pikrinsauren Kali ähnlich.

Das Verhalten des Sparteïns gegen verschiedene Agentien ist noch kaum untersucht; nur die Producte der Einwirkung von Jodäthyl auf die Base sind rein dargestellt worden. Durch Erhitzen gleicher Volume Sparteïn, Jodäthyl und Alkohol auf 100° bildet sich die Verbindung

$$\left.\begin{matrix} C_{15}H_{26} \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N_2J_2,$$

welche durch Kali nicht zersetzt wird, jedoch durch Behandeln mit Silberoxyd eine starke Base liefert, demnach als Jodür einer Diammoniumbase zu betrachten ist. Dasselbe krystallisirt in langen Nadeln; durch Digeriren mit Chlorsilber gewinnt man das entsprechende Chlorür, welches mit Zink- und Platinchlorid krystallisirende Doppelsalze bildet.

Erhitzt man die durch Silberoxyd aus dem Jodür erhaltene wässerige Lösung der freien Base, $\left.\begin{matrix} C_{15}H_{26} \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N_2(OH)_2$, mit alkoholischem Jodäthyl,

1) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **78**, 15.

so entsteht Diäthylsparteïnammoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_{15}H_{26}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2J_2$. Die freie Base kann auf gewöhnlichem Wege durch Silberoxyd, jedoch nur in Lösung, gewonnen werden. Das Chlorür bildet mit Platinchlorid ein, in Wasser leicht lösliches, in strahligen Krystallen anschiessendes Doppelsalz,

$$\left.\begin{matrix}C_{15}H_{26}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \,.\, PtCl_4.$$

Sauerstoffhaltige Alkaloïde.

Die ausserordentlich grosse Zahl der in diesem Abschnitte zu beschreibenden Verbindungen ist schwer in eine systematische Ordnung zu bringen. Die zuerst abgehandelten stickstoffreichen Körper gehören ihrer Zusammensetzung nach eigentlich zu den Harnsäurederivaten (s. Bd. III, 2, S. 497 ff.); wegen der nahen Beziehungen jedoch, in welchen einige derselben zu den beiden Alkaloïden Theobromin und Caffeïn stehen, geht der Beschreibung dieser die des Xanthins, Guanins etc. voran. An diese Körpergruppe schliessen sich die Opium- und China-Alkaloïde, welchen endlich eine grosse Zahl der wichtigsten Alkaloïde, die möglichst nach der Zahl der Kohlenstoffatome geordnet sind, angereiht ist.

Xanthin (Xanthicoxyd, harnige Säure), $C_5H_4N_4O_2$.

Das Xanthin ist ein normaler Bestandtheil des Thierkörpers; es wurde zuerst in Harnsteinen aufgefunden, kommt jedoch regelmässig, wenn auch in sehr geringen Mengen (0,02 Proc.), im Muskelfleisch, in der Milz, Leber, Pankreasdrüse neben anderen Basen (Sarkin, Guanin), auch im Harne vor; der Gehalt des letzteren an Xanthin soll nach dem Gebrauch von Schwefelbädern vermehrt werden.

Das Xanthin ist ein gelblichweisses Pulver, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist, sich leichter, jedoch immer schwer, in kochendem löst; aus letzterem scheidet es sich als schwach krystallinische Haut ab. Das, aus seinen Salzlösungen durch Ammoniak gefällte Xanthin ist leichter löslich, als das durch Eindampfen gewonnene.

Zur Darstellung der Base aus thierischen Substanzen verwendet man fein gehacktes Pferdefleisch, welches nach längerem Behandeln mit kaltem Wasser einmal aufgekocht wird; die Extracte werden mit Barytwasser kurz erhitzt, dann filtrirt und eingeengt. Nach längerem Stehen scheidet sich Kreatin, gemengt mit Xanthin und Sarkin (s. unten) ab, welche letztere durch Schlämmen von dem Kreatin getrennt werden können; aus der Mutterlauge wird das Xanthin durch essigsaures Kupfer gefällt,

der Niederschlag in Salzsäure gelöst und mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt. Das Filtrat liefert beim Eindampfen salzsaures Xanthin, während salzsaures Sarkin gelöst bleibt. Ersteres wird durch Umkrystallisiren aus Salzsäure mit Hülfe von Thierkohle gereinigt; die Lösung des Salzes liefert, mit Ammoniak versetzt, Xanthin.

Dasselbe bildet sich in wechselnden Mengen bei der Behandlung von Guanin[1]) mit Salzsäure und chlorsaurem Kali neben Guanidin, Parabansäure und anderen Producten; ferner gewinnt man Xanthin durch Eintragen von salpetrigsaurem Kali in eine heisse Lösung von Guanin in starker Salpetersäure; nach dem Auftreten rother Dämpfe verdünnt man mit viel Wasser, löst den gelben, flockigen Niederschlag, welcher wahrscheinlich auch Nitroxanthin enthält, in heisser Ammoniakflüssigkeit, und setzt Eisenvitriol so lange hinzu, bis schwarzes Oxydoxydul abgeschieden wird. Das zur Trockne verdampfte Filtrat giebt an kaltes Wasser schwefelsaures Ammon ab, während Xanthin zurückbleibt. Sarkin liefert bei gleicher Behandlung ebenfalls Xanthin.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Guanin wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\underbrace{C_5H_5N_5O}_{\text{Guanin}} + NOOH = N_2 + H_2O + \underbrace{C_5H_4N_4O_2}_{\text{Xanthin.}}$$

Nach dieser Reaction wird das Guanin als Xanthin aufzufassen sein, in welchem ein Sauerstoffatom durch Imid substituirt ist:

$$C_5H_4N_4O(NH)''.$$

Endlich bildet sich dasselbe neben Sarkin durch Reduction der Harnsäure mit Natriumamalgam (s. dies Lehrb. III, 2, 500).

Das Xanthin ist eine schwache Base, welche jedoch starken Basen gegenüber die Rolle einer Säure spielt. Das salzsaures Xanthin, $C_5H_4N_4O_2HCl$, bildet mikroskopische, glänzende Blättchen, welche schwer in Wasser löslich sind und sich mit Platinchlorid zu einem in gelben Nadeln krystallisirenden Doppelsalze vereinigen. Saures schwefelsaures Xanthin, $C_5H_4N_4O_2H_2SO_4 + 2H_2O$, wird in dünnen, durchsichtigen Schuppen erhalten. Durch Erhitzen von Xanthin mit Barytwasser entsteht die schwerlösliche Verbindung $Ba(OH)_2 . C_5H_4N_4O_2$; durch Vermischen einer Lösung von Xanthin in Ammoniak mit salpetersaurem Silber scheidet sich als Gallerte das Salz, $C_5H_2Ag_2N_4O_2 . H_2O$, aus. Wird diese Verbindung mit Jodmethyl erhitzt, so entsteht ein, dem Theobromin isomerer Körper von der Zusammensetzung $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ (Strecker).

[1]) Strecker, Jahresber. d. Chem. 1861, 524 u. 526

Sarkin (Syn. Hypoxanthin[1]), $C_5H_4N_4O$.

Diese stickstoffreiche Substanz[2]) findet sich fast immer neben Xanthin (s. dieses) und kann von diesem auf die S. 633 angegebene Weise getrennt werden, da salzsaures Xanthin viel schwerer löslich ist, als das salzsaure Sarkin. Das Filtrat von jenem liefert beim Eindunsten dann salzsaures Sarkin.

Man kann auch den durch essigsaures Kupfer gewonnenen Niederschlag, in heissem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegen, das aus dem gelblichen Filtrat auskrystallisirte unreine Sarkin in heissem Wasser lösen und nach Zusatz von wenig Bleioxydhydrat das Filtrat wieder mit Schwefelwasserstoff behandeln; die klare Flüssigkeit lässt dann beim Erkalten reines Sarkin auskrystallisiren.

Das so gewonnene Sarkin ist ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, welches sich leichter, als Xanthin, in kaltem und heissem Wasser ohne alkalische Reaction löst; in Alkohol ist dasselbe sehr schwer löslich. Die Salze des Sarkins sind in wässeriger Lösung nicht beständig, krystallisiren dagegen unverändert aus stark sauren Lösungsmitteln. Salzsaures Sarkin, $C_5H_4N_4OHCl + H_2O$, bildet lange, weisse Prismen, welche schwer in Salzsäure löslich sind. Auch die Verbindungen des Sarkins mit Salpeter- und mit Schwefelsäure krystallisiren. Andererseits existiren Verbindungen des Sarkins mit Baryt und Silberoxyd, welche den Xanthinsalzen analog zusammengesetzt sind.

Das Sarkin verhält sich in salpetersaurer Lösung bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali, wie das Guanin (s. vor. S., Bildungsweise des Xanthins). — Dass Sarkin sich durch längere Einwirkung von Natriumamalgam auf Harnsäure bildet, ist schon erwähnt. — Das Sarkin entsteht ferner durch Behandlung von Carnin (S. 637) mit Chlor, Brom, sowie Salpetersäure.

Guanin, $C_5H_5N_5O$.

(Von Unger[3]) im Guano entdeckt und als Xanthin beschrieben.)

Das Guanin ist ein Bestandtheil des Guanos (am reichhaltigsten ist der peruanische), kommt auch im thierischen Körper, zuweilen als pathologisches Product, vor. Das Guanin ist ein weisses, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver von sehr schwach basischen Eigenschaften. — Zu seiner Darstellung[4]) werden 10 Thle. Guano mit 3 bis 4 Thln. Kalk und über-

[1]) Die von Scherer als Hypoxanthin und Xanthoglobulin beschriebenen Körper sind mit Guanin, resp. Xanthin verunreinigtes Sarkin gewesen. [2]) Von Strecker zuerst rein dargestellt, Ann. Chem. Pharm. **102**, 204 u. **108**, 129. [3]) Ann. Chem. Pharm. **51**, 395. [4]) Neubauer u. Kerner, daselbst **101**, 318. Strecker, daselbst **118**, 151.

schüssigem Wasser mehrere Stunden lang im Sieden erhalten; man filtrirt die grünliche Flüssigkeit ab, kocht den Niederschlag mit Sodalösung aus und fällt das Filtrat mit essigsaurem Natron und Salzsäure. Das ausgeschiedene Gemenge von Guanin und Harnsäure wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt, welche nur wenig von der letzteren löst; die eingedampfte Lösung liefert salzsaures Guanin, welches durch verdünntes Ammoniak zersetzt wird. Das freie Guanin kann durch Lösen in kochender Salpetersäure von den letzten Resten Harnsäure befreit werden. Seine Verbindungen mit Säuren werden schon durch Wasser zersetzt unter Bildung von Guaninhydrat, $C_5H_5N_5O + 2H_2O$. — Salzsaures Guanin,

$$C_5H_5N_5OHCl + 2H_2O,$$

krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Nadeln; es vereinigt sich mit Zink-, Quecksilber- und Cadmiumchlorid zu gut krystallisirenden Doppelsalzen. — Das Guanin bildet auch für sich mit Metallsalzen Doppelverbindungen; so entsteht durch Vermengen von salpetersaurem Guanin mit salpetersaurem Silber ein flockiger Niederschlag von der Zusammensetzung $C_5H_5N_5O . AgONO_2$, welcher aus Salpetersäure in Nadeln krystallisirt. — Ein Bariumsalz des Guanins, $C_5H_3BaN_5O$, gewinnt man aus der kochenden Lösung von Guanin in Barytwasser in farblosen Nadeln.

Die Zersetzung einer salpetersauren Lösung des Guanins durch salpetrigsaures Kali unter Bildung von Xanthin ist schon aufgeführt (s. S. 634). Durch Eintragen von chlorsaurem Kali in eine salzsaure Guaninlösung [1]) werden als Hauptproducte Guanidin und Parabansäure erhalten, gleichzeitig entstehen Xanthin, Harnstoff, Oxalur- und Oxalsäure, sowie Kohlensäure. — In Natronlauge gelöstes Guanin wird durch übermangansaures Kali [2]) zu sogenanntem Oxyguanin, $C_{10}H_{14}N_8O_9$ (?), oxydirt unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Harnstoff.

Die drei oben beschriebenen stickstoffreichen Verbindungen, das Xanthin, Sarkin und Guanin, stehen ohne Zweifel in nahen Beziehungen zu einander. Das erstere kann aus den beiden anderen durch eine ziemlich einfache Reaction (s. oben) gewonnen werden; jedoch gestattet diese noch keinen tieferen Einblick in die wahre Constitution der Körper.

Carnin, $C_7H_8N_4O_3$.

Das Carnin wird aus heissem Wasser in weissen Drusen von mikroskopischen Krystallen gewonnen, welchen die Formel, $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$, zukommt; es ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether gar nicht löslich; die heisse wässerige Lösung reagirt neutral.

Diese neuerdings von Weidel [3]) entdeckte und beschriebene Base ist im Fleischextracte enthalten (bis zu etwa 1 Proc. desselben). Die warme

[1]) Strecker, Jahresber. d. Chem. 1858, 546 u. 1861, 524; vergl. auch diesen Bd. S. 555. [2]) Kerner, Ann. Chem. Pharm. 103, 253. [3]) Daselbst 158, 353.

Lösung desselben in 6 bis 7 Thln. Wasser wird mit concentrirtem Barytwasser möglichst genau ausgefällt, aus dem erkalteten Filtrate scheidet basisch essigsaures Blei einen hellbraunen Niederschlag aus, welcher mit kochendem Wasser behandelt wird; aus dem siedend heissen Filtrat fällt man mit Schwefelwasserstoff Blei aus; die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit wird nach dem Eindampfen mit salpetersaurem Silber gefällt, und der mit wenig Ammoniak gewaschene Niederschlag in heissem Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat liefert Carnin, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle gereinigt wird.

Das Carnin ist eine sehr schwache Base, kann aber auch als schwache Säure fungiren. Salzsaures Carnin, $C_7H_8N_4O_3HCl$, scheidet sich aus warmer Salzsäure in glasglänzenden Nadeln ab, deren Lösung mit Platinchlorid das Doppelsalz $(C_7H_8N_4O_3HCl)_2 \cdot PtCl_4$ als sandiges Krystallpulver ausscheidet. Der durch salpetersaures Silber in Carninlösungen entstehende flockige Niederschlag hat die Zusammensetzung:

$$(C_7H_7AgN_4O_3)_2 \cdot AgONO_2.$$

Das Carnin wird durch Chlor, Brom, sowie durch Salpetersäure in Sarkin umgewandelt, und zwar entsteht beim Eindampfen von Carninlösungen mit jenen Reagentien chlor-, bromwasserstoffsaures, resp. salpetersaures Sarkin. Die Einwirkung von Brom scheint nach folgender Gleichung zu erfolgen:

$$C_7H_8N_4O_3 + 2\,Br = C_5H_4N_4OHBr + CH_3Br + CO_2.$$

Protamin [1]), ist eine stickstoffreiche Base genannt worden, welche in den Samenfäden des Rheinlachses neben Xanthin und Sarkin in nicht unbeträchtlicher Menge vorkommt und nach der Formel, $C_9H_{21}N_5O_3$, zusammengesetzt ist, wie Analysen des Platinchloriddoppelsalzes ergeben haben.

Die im Folgenden beschriebenen Basen, das Theobromin und das Caffeïn, sind vielleicht Methylderivate des Xanthins, und zwar ersteres Dimethyl-, das letztere Trimethyl-Xanthin.

Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$.

Das Theobromin ist ein weisses, bitter schmeckendes Krystallpulver, welches in kaltem Wasser sehr schwer, ziemlich leicht in heissem löslich ist und sich ähnlich gegen Alkohol verhält. Bei 295° sublimirt es in glänzenden Kryställchen.

Zur Gewinnung [2]) dieser Base, welche in den Cacaobohnen (bis zu 1/2 Proc.) vorkommt, werden diese mit Wasser digerirt; den durch Lein-

[1]) Miescher, Berl. chem. Ges. 7, 376; vergl. auch Piccard, daselbst S. 1714. [2]) Woskresensky, Ann. Chem. Pharm. 41, 125; vergl. auch Mitscherlich, Jahresber. d. Chem. 1859, 595.

wand filtrirten Auszug versetzt man vorsichtig mit essigsaurem Blei, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampft nach Entfernung des Schwefelbleis zur Trockne ein. Dem Rückstand entzieht man die Base durch heissen Alkohol und krystallisirt öfter um. — Mit Säuren bildet das Theobromin, als schwache Base, krystallisirende, jedoch leicht zersetzbare Salze, welche schon bei 100° Säure verlieren, auch durch Wasser zerlegt werden. Salzsaures Theobromin, $C_7H_8N_4O_2HCl$, wird aus concentrirter Salzsäure krystallisirt erhalten; es vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem, in monoklinen Prismen anschiessenden Doppelsalz, $(C_7H_8N_4O_2HCl)_2 . PtCl_4 + 4H_2O$. Das Theobromin bildet mit salpetersaurem Silber in salpetersaurer Lösung ein schwer lösliches, in schönen silberweissen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, $C_7H_8N_4O_2 . AgONO_2$. Durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer ammoniakalischen Theobrominlösung und Erhitzen derselben entsteht ein körniger Niederschlag von Theobrominsilber, $C_7H_7AgN_4O_2$; nach der Zusammensetzung dieser Verbindung besitzt Theobromin auch schwach saure Eigenschaften.

Eine dem Theobromin isomere Verbindung bildet sich durch Erhitzen des Xanthinsilbers (s. dieses S. 634) mit Jodmethyl, während das Theobrominsilber, in gleicher Weise behandelt, unter Abscheidung von Jodsilber in Caffeïn übergeht (s. dieses). — Durch Einwirkung von Chlor auf Theobromin bei Gegenwart von Wasser bildet sich neben salzsaurem Methylamin Amalinsäure, $C_{12}H_{12}N_4O_7$ (vergl. die analoge Zersetzung des Caffeïns a. folg. S.).

Caffeïn (Methyltheobromin, Theïn, Guaranin).

Zusammensetzung: $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$.

Das Caffeïn krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in langen, biegsamen, seideglänzenden Nadeln, welche ein Molecül Krystallwasser enthalten, dieses bei 100° verlieren und welche bei 235° schmelzen. Dasselbe löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol ohne alkalische Reaction, ist eine schwache Base, welche mit Säuren sauer reagirende, leicht zersetzbare Salze bildet.

Das Caffeïn ist im Caffee (bis zu 1 Proc.), im Thee (bis 2 Proc.), am reichsten in der Guarana (bis zu 5 Proc.) enthalten; es wird in der Regel genau so, wie das Theobromin gewonnen. Verwendet man Thee zur Darstellung, so kann man folgenden Weg[1]) einschlagen: Der stark eingedampfte Auszug von 50 Kg Thee wird mit 2½ Kg Bleiglätte versetzt, zum Syrup concentrirt und mit 4 Kg kohlensauren Kalis und 40 Kg Weingeist digerirt. Nachdem der letztere abdestillirt ist, löst man den Rückstand in 5 bis 7 Kg heissem Wasser und lässt krystallisiren.

[1]) Grosschopff, Jahresber. d. Chem. 1866, 470.

Eine theoretisch interessante Bildungsweise des Caffeïns ist schon erwähnt. Durch 12stündiges Erhitzen von Theobrominsilber mit Jodmethyl [1]) auf 100⁰ im zugeschmolzenen Rohr bildet es sich nach der Gleichung:

$$C_7H_7AgN_4O_2 + CH_3J = AgJ + C_7H_7(CH_3)N_4O_2.$$

Diese Synthese führt nothwendig zu der Annahme, dass Caffeïn Methyltheobromin ist.

Einige Umwandlungen des Caffeïns sind dadurch interessant, dass die bei denselben auftretenden Zersetzungsproducte auf nahe Beziehungen dieser Pflanzenbase zu Producten des thierischen Stoffwechsels hinweisen. Lässt man Chlorgas [2]) auf mit Wasser angerührtes Caffeïn einwirken, so lösen sich die Krystalle; die Lösung enthält neben Monochlorcaffeïn, $C_8H_9ClN_4O_2$, Chlorcyan, salzsaures Methylamin, Amalinsäure und als Zersetzungsproduct der letzteren Cholestrophan.

Beim Eindampfen scheidet sich zuerst Amalinsäure in Körnern ab, bald darauf Chlorcaffeïn in weissen Flocken, im stark eingedampften Filtrat bleibt salzsaures Methylamin in Lösung, während Cholestrophan auskrystallisirt. Die Amalinsäure ist zweifellos ein Abkömmling des Alloxantins und zwar Tetramethylalloxantin, $C_8(CH_3)_4N_4O_7$, während das Cholestrophan als Dimethylparabansäure aufzufassen ist (s. dies Lehrb. III, 2, 528). Die Entstehung der Producte aus Chlorcaffeïn kann mit Ausnahme des Cholestrophans durch folgende Gleichung erläutert werden:

$$2\,C_8H_9ClN_4O_2 + 3\,H_2O + 2\,Cl = 2\,CNCl + 2\,\left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + \underbrace{C_{12}H_{12}N_4O_7}_{\text{Amalinsäure}}.$$

Die Amalinsäure wird durch Alkalien veilchenblau gefärbt, die Einwirkung von Chlor eignet sich daher zum Nachweis von Caffeïn; dampft man eine in Chlorwasser gelöste Spur Caffeïn zur Trockne, so wird der zurückbleibende braunrothe Fleck durch Ammoniak mit schön violetter Farbe gelöst. — Aehnlich dem Chlor, wenn auch langsamer, wirkt Salpetersäure [3]); nach längerem Erhitzen und Eindampfen der Lösung ist neben Mononitrocaffeïn Cholestrophan, welches zuerst als Nitrotheïn beschrieben ist, entstanden.

Durch Einwirkung von Brom auf Caffeïn bildet sich Monobromcaffeïn.

Beim Erhitzen von Caffeïn mit Barytwasser [4]) oder alkoholischer Kalilauge bildet sich zunächst unter Aufnahme eines Mol. Wasser und Austritt eines Mol. Kohlensäure Caffeïdin nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2.$$

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. **118**, 170. [2]) Rochleder, Ann. Chem. Pharm. **69**, 120; **71**, 1; **73**, 56; vergl. auch Strecker, Jahresber. d. Chem. 1861, 529. [3]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **46**, 229. [4]) Strecker, Jahresber. d. Chem. 1861, 521.

Nach Abscheidung des kohlensauren Baryts sättigt man das Filtrat mit Schwefelsäure; aus der, vom schwefelsauren Baryt getrennten Flüssigkeit erhält man schwefelsaures Caffeïdin in langen Prismen. Das aus demselben freigemachte Caffeïdin ist amorph, eine stärkere Base, als das Caffeïn. Erhitzt man dieses längere Zeit mit Barytwasser [1], so geht die Zersetzung unter Bildung von Ammoniak, Methylamin, Ameisen- und Kohlensäure und Sarkosin weiter, wie die folgende Gleichung lehrt:

$$\underbrace{C_8H_{10}N_4O_2}_{\text{Caffeïn}} + 6\,H_2O = NH_3 + 2\,\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + HCOOH$$
$$+ 2\,CO_2 + CH_2(NHCH_3)COOH.$$

Das Caffeïn vereinigt sich beim starken Erhitzen mit Methyl- oder Aethyljodür zu den krystallisirenden Jodüren $C_8H_{10}N_4O_2 \,.\, CH_3J$ und $C_8H_{10}N_4O_2 \,.\, C_2H_5J$, welche noch nicht näher untersucht sind.

Mit Salzsäure tritt Caffeïn in zwei Verhältnissen zusammen; durch Lösen desselben in concentrirter Salzsäure entsteht das einfach saure Salz $C_8H_{10}N_4O_2HCl$, welches schön krystallisirt, durch Behandeln mit trockner Salzsäure das zweifach saure. Das erstere bildet mit Goldchlorid das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Salz $C_8H_{10}N_4O_2HCl \,.\, AuCl_3$ mit Platinchlorid körnige gelbe Krystalle der Verbindung

$$(C_8H_{10}N_4O_2HCl)_2 \,.\, PtCl_4.$$

Das Caffeïn vereinigt sich direct mit verschiedenen Metallsalzen, wie salpetersaurem Silber, Chlor- und Cyanquecksilber etc. zu krystallisirenden Doppelverbindungen.

Aethyltheobromin [2], $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2$, durch Erhitzen von Theobrominsilber mit Jodäthyl auf 100° gewonnen, bildet prismatische, über 270° schmelzende, sublimirbare Krystalle; es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und besitzt schwach basische Eigenschaften.

Alkaloïde des Opiums.

Das Opium, der eingetrocknete, durch Einschnitte in die Samenkapseln verschiedener Mohnsorten gewonnene Milchsaft enthält eine grosse Anzahl von Alkaloïden, welche meist an Mekonsäure (s. dies Lehrb. II, 650) gebunden sind.

Von denselben sind das Morphin, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Narcotin und Narceïn, sämmtlich einsäurige Basen, am genauesten untersucht. Man unterscheidet eine grosse Anzahl Opiumsorten, deren

[1]) Schultzen, Jahresber. d. Chem. 1867, 516 u. Strecker, daselbst 1871, 786. [2]) Philips, Berl. chem. Ges. 9, 1308.

Gehalt an Alkaloïden ein sehr verschiedener ist; Morphin und Narcotin sind meistens in grösster Menge vorhanden. Uebrigens ist der Grad der Reife von Einfluss auf die Quantitäten Morphin etc. — Auch in anderen Theilen des Mohns sind die oben genannten Alkaloïde nachzuweisen, namentlich unmittelbar vor der Reife.

Morphin (Morphium).

Zusammensetzung: $C_{17}H_{19}NO_3$.

Das, nach den weiter unten gegebenen Vorschriften dargestellte Morphin krystallisirt mit Wasser, und ist nach der Formel $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ zusammengesetzt; es bildet luftbeständige, weisse Prismen, welche sich in etwa 1000 Thln. kalten, 4- bis 500 Thln. siedenden Wassers mit alkalischer Reaction lösen. In Weingeist ist Morphin ziemlich, in Aether kaum löslich. Bei 120^0 schmilzt es unter Wasserverlust zu einem, in der Kälte krystallisirenden Oel, dem wasserfreien Morphin; bei stärkerem Erhitzen färbt es sich purpurn und verbrennt endlich. Das Morphin wirkt schon in kleinen Dosen stark betäubend. Kleine Mengen desselben lassen sich durch die intensiv rothgelbe Färbung beim vorsichtigen Erwärmen mit Salpetersäure nachweisen.

Zur Darstellung des Morphins sind zahlreiche Methoden [1]) beschrieben worden. Man kocht [2]) 20 Thle. zerschnittenes Opium mit 60 Thln. Wasser, presst den Rückstand aus und wiederholt das Auskochen noch zweimal. Die auf die Hälfte eingedampften Extracte werden in kochende Kalkmilch (5 Thle. CaO und 40 Thle. Wasser) eingetragen und dann filtrirt; der rückständige Kalk wird mehrmals ausgekocht. Die auf 40 Thle. eingeengten Filtrate werden kochend mit 2 Thln. Salmiak versetzt, und nach längerem Erhitzen zum Krystallisiren abgekühlt. Das sich langsam ausscheidende Morphin reinigt man endlich durch Lösen in Salzsäure, Kochen der Lösung mit Kalkmilch und Fällen mit Salmiak.

Nach einer anderen Vorschrift (Robertson-Gregory's Methode) wird der, durch Digeriren des Opiums bei 40^0 erhaltene wässerige Auszug, nachdem er unter Zusatz von Marmor stark eingeengt ist, mit Chlorcalcium behandelt, durch welches mekonsaurer Kalk nebst Farbstoffen gefällt wird; das Filtrat liefert Krystalle von salzsaurem Morphin und Codeïn, aus deren Lösung Ammoniak nur Morphin fällt. — Nach anderen Methoden wird Ausziehen des Opiums mit salzsäure- oder essigsäurehaltigem Wasser, mit Weingeist, Fällen des Extracts mit Ammoniak u. s. f. empfohlen.

Verbindungen des Morphins mit Säuren sind in grosser Menge dargestellt. Dasselbe ist eine einsäurige Base. Die Salze sind

[1]) Vergl. Gmelin, Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. 4. 1327. [2]) Fr. Mohr, Ann. Chem. Pharm. 35, 120.

meist in Wasser und Alkohol löslich, von bitterem Geschmack und giftiger Wirkung; hier sind nur die wichtigsten beschrieben:

Salzsaures Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3HCl + 3H_2O$, krystallisirt in zarten, seideglänzenden Prismen; es bildet mit 2 Mol. Quecksilberchlorid eine krystallisirende Doppelverbindung, sowie mit Platinchlorid ein normal zusammengesetztes Doppelsalz, welches sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung einer Platinbase zersetzt. — Jodwasserstoffsaures Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3HJ$, bildet glänzende feine Nadeln, welche in kaltem Wasser kaum löslich sind. Auch fluorwasserstoffsaures und salpetersaures Morphin sind gut krystallisirende Salze.

Das schwefelsaure Morphin, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2H_2O_2SO_2 + 5H_2O$, bildet büschelförmig vereinigte Nadeln, welche in 2 Thln. kaltem Wasser löslich sind. — Das kohlensaure Morphin wird durch Lösen von Morphin in, mit Kohlensäure unter Druck gesättigtem Wasser in Prismen erhalten, welche sich sehr leicht zersetzen. — Das essigsaure Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3C_2H_4O_2 + H_2O$, krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln.

Das Morphin wird aus seinen Salzen durch starke Basen abgeschieden, fällt aber selbst einige Kupfer-, Blei-, Eisen- und Quecksilbersalze. Silber- und Goldsalze werden von Morphin und dessen Salzen leicht unter Abscheidung der Metalle reducirt. — Eisenchlorid bringt in den Lösungen der Morphiumsalze eine dunkelblaue Färbung hervor.

Die Producte der energischen Einwirkung von Chlor, Brom, Jod auf Morphin sind nicht untersucht. — Durch Erhitzen der Base mit Aetzkali auf 200° wird Methylamin entwickelt. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser suspendirtes Morphin soll eine Nitrosoverbindung, $C_{17}H_{18}(NO)NO_3 + H_2O$, welche als gelbes Krystallpulver abgeschieden wird, entstehen [1]), während durch Reaction gleicher Molecüle salpetrigsauren Silbers und salzsauren Morphins [2]) unter Stickoxydentwickelung salzsaures Oxymorphin gebildet wird, aus dessen Lösung die freie Base, $C_{17}H_{18}(OH)NO_3$, durch Ammoniak als glänzendes, aus Nadeln bestehendes Pulver gefällt wird. Das Hydrat des Oxymorphins, $C_{17}H_{18}(OH)NO_3 \cdot H_2O$, ist nach Hesse [3]) mit dem, zuweilen im Opium vorkommenden Pseudomorphin, $C_{17}H_{21}NO_5$, identisch.

Beim Behandeln von Morphin mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure oder beim Ueberleiten wasserfreier Schwefelsäure entsteht Sulfomorphid [4]), $C_{34}H_{36}N_2SO_8$, vielleicht dem Sulfobenzid analog zusammengesetzt: $SO_2 \begin{cases} C_{17}H_{18}NO_3 \\ C_{17}H_{18}NO_3 \end{cases}$ [5]).

[1]) Im Widerspruch mit Schützenberger's Angaben, Ann. Chem. Pharm. 108, 346. [2]) Schützenberger, Jahresber. d. Chem. 1865, 446. [3]) Ann. Chem. Pharm. 141, 87. [4]) Arppe, daselbst 55, 99. [5]) Nach Matthiessen entsteht schwefelsaures Apomorphin.

Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$. Das salzsaure Salz dieser Base entsteht durch Erhitzen von Morphin mit überschüssiger, mässig starker Salzsäure [1]) auf 140 bis 150⁰ im geschlossenen Rohr. Der Röhreninhalt wird in Wasser gelöst, mit doppelt kohlensaurem Natron die Base ausgefällt und in Aether gelöst. Durch Zusatz von wenig starker Salzsäure gewinnt man das reine salzsaure Apomorphin. — Auch durch Erhitzen von salzsaurem Morphin mit Chlorzinklösung [2]) auf 110⁰ bildet sich Apomorphin. Dasselbe ist aus dem Morphin durch Abspaltung eines Molecüls Wasser entstanden:

$$C_{17}H_{19}NO_3 = H_2O + C_{17}H_{17}NO_2.$$

Die freie, durch doppelt kohlensaures Natron schneeweiss gefällte Base färbt sich an der Luft schnell grün, ihre wässerige Lösung wird allmälig smaragdgrün. In Alkohol, Aether und Chloroform ist Apomorphin löslich. Durch Behandeln desselben mit concentrirter Salpetersäure tritt eine blutrothe Färbung auf.

Das Apomorphin und seine Verbindung mit Salzsäure, $C_{17}H_{17}NO_2HCl$, welche farblose rhombische Krystalle bildet, wirken in kleinen Dosen stark brechenerregend. Dadurch also, dass aus dem Morphin die Elemente eines Molecüls Wasser ausgeschieden sind, ist die physiologische Wirkung total verändert. — Die Lösung des Apomorphins in Kalilauge färbt sich durch Sauerstoffabsorption zuerst purpurroth, dann schwarz, und kann deshalb zur Bestimmung des Sauerstoffs dienen.

Morphin zeigt durch sein Verhalten gegen Jodmethyl und Jodäthyl den Charakter einer tertiären Base. Durch Erhitzen mit Jodmethyl (welchem absoluter Alkohol zugesetzt wird) auf 100⁰ entsteht das Jodür, $C_{17}H_{19}CH_3NO_3J + H_2O$, in glänzenden Prismen, aus deren wässerigen Lösung durch Behandeln mit Silberoxyd eine starke, nicht krystallisirende Base gewonnen wird. — Das Jodäthyl verhält sich gegen Morphin ganz analog; durch mehrstündiges Erwärmen auf 100⁰ entsteht die, in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{17}H_{19}C_2H_5NO_3J + \frac{1}{2}H_2O$, welche durch Kalilauge nicht zersetzt wird, während Silberoxyd derselben Jod, unter Bildung einer starken, amorphen Base, entzieht.

Codeïn, Methylmorphin.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{21}NO_3 = C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3$.

Das wasserfreie Codeïn krystallisirt aus Aether in grossen, farblosen Octaëdern. Die wässerige Lösung des Codeïns (1 Thl. bedarf 80 Thle. Wasser von 15⁰ zur Lösung) reagirt stark alkalisch; dasselbe ist auch in Alkohol und Aether löslich. Das Codeïn ist, wie das Morphin, ein starkes,

[1]) Matthiessen u. Wright, Jahresber. d. Chem. 1869, 723. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 170. [2]) Mayer, Berl. chem. Ges. 4, 121.

betäubend wirkendes Gift. — Seine Lösungen und die seiner Salze drehen die Polarisationsebene nach links.

Der Gehalt des Opiums an Codeïn schwankt zwischen $^1/_4$ und $^3/_4$ Proc. Die wichtigste Darstellungsmethode des Alkaloïds ist schon oben (S. 641) angedeutet. Nach dem Fällen des Morphins durch Ammoniak wird das Filtrat concentrirt; die sich ausscheidenden Krystalle von salzsaurem Codeïn werden nach dem Umkrystallisiren in heisser Lösung durch Kalilauge zersetzt. Das Codeïn scheidet sich als Oel ab, welches krystallinisch erstarrt; auch die Mutterlaugen liefern beim Eindampfen noch Codeïn. Man krystallisirt dasselbe aus Aether unter Zusatz von wenig Wasser um. Auf diese Weise gewinnt man Codeïnhydrat, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$, in weissen, seideglänzenden Schuppen, welche bei 100° ihr Wasser verlieren und schmelzen.

Umwandlungen des Codeïns: Durch Einwirkung von chlorsaurem Kali auf eine salzsaure Lösung des Codeïns bei 70° und nachheriges Ausfällen mit Ammoniak erhält man Monochlorcodeïn [1], $C_{18}H_{20}ClNO_3$, in silberglänzenden Krystallen. Wie das Codeïn, bildet es leicht krystallisirende Salze. — Eine andere chlorhaltige Base, das Chlorocodid [2], $C_{18}H_{20}ClNO_2$, welches 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, als das Chlorcodeïn, entsteht durch zwölfstündiges Erhitzen von Codeïn mit überschüssiger Salzsäure im Wasserbade nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{21}NO_3 + HCl = H_2O + C_{18}H_{20}ClNO_2.$$

Diese Base ist ziemlich unbeständig. Wird ihre salzsaure Verbindung mit Wasser auf 130° bis 140° erhitzt, so erfolgt Rückbildung von salzsaurem Codeïn.

Wird dagegen Codeïn mit starker Salzsäure auf 140° im geschlossenen Rohr erwärmt, so entsteht unter Abspaltung von Wasser und Chlormethyl Apomorphin nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{21}NO_3 + HCl = H_2O + CH_3Cl + C_{17}H_{17}NO_2.$$

Dieser Zersetzungsprocess spricht für die Auffassung des Codeïns, als eines methylirten Morphins. Das Chlorocodid selbst ist nur eine intermediäre Verbindung, welche, vorübergehend gebildet, sich in Apomorphin und Chlormethyl spaltet. — Durch Erhitzen von salzsaurem Codeïn mit Chlorzink auf 170° bis 180° gewinnt man die, dem Apomorphin entsprechende und homologe Verbindung, das Apocodeïn, $C_{18}H_{19}NO_2$, welches in Wasser unlöslich ist, in Alkohol und Aether sich löst und welches sich mit Säuren zu noch wenig untersuchten Salzen vereinigt.

Durch Zusatz von, in Wasser gelöstem Brom zu fein gepulvertem Codeïn [3]) entsteht zuerst bromwasserstoffsaures Monobromcodeïn, nach fortgesetzter Einwirkung von Brom Tribromcodeïn. Durch Fällen der

[1]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. 77, 368. [2]) Mathiessen und Wright, Jahresber. d. Chem. 1869, 725. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 177, 364. [3]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. 77, 362.

Lösung mit Ammoniak wird das Monobromcodeïn, $C_{18}H_{20}BrNO_3$, als silberweisses Krystallpulver, das Tribromcodeïn, $C_{18}H_{18}Br_3NO_3$, als schwerer, amorpher Niederschlag erhalten. — Die Einwirkung wässeriger Bromwasserstoffsäure auf Codeïn ist complicirt; ausser dem Bromocodid, $C_{18}H_{20}BrNO_2$, werden noch zwei andere Basen gebildet.

Durch Einwirkung von wässerigem Chlorjod auf salzsaures Codeïn wird ein gelbes Krystallpulver gewonnen, welches wahrscheinlich salzsaures Dijodcodeïn ist. Freies Cyan erzeugt in alkoholischer Codeïnlösung einen Niederschlag glänzender Krystallblätter, vielleicht Dicyancodeïn, $C_{18}H_{19}(CN)_2NO_3$ (?).

Mononitrocodeïn [1]), $C_{18}H_{20}(NO_2)NO_3$, entsteht durch Eintragen von Codeïn in mässig erwärmte verdünnte Salpetersäure, und wird durch Ausfällen mit Ammoniak in silberglänzenden Blättchen gewonnen. Dasselbe löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und bildet neutrale, gut krystallisirende Salze.

Durch Erwärmen des Codeïns mit Schwefelsäure bildet sich wahrscheinlich eine dem Sulfomorphid (S. 643) analoge Verbindung.

Beim Erhitzen des Codeïns mit Kalihydrat entweicht Methylamin und Trimethylamin.

Das Codeïn vermag, mit Jodäthyl und Alkohol auf 100^0 erhitzt, nur 1 Molecül C_2H_5J aufzunehmen. Das entstandene Jodür,

$$C_{18}H_{21}C_2H_5NO_3J,$$

welches weisse Nadeln bildet, wird durch Kalilauge nicht zersetzt; mit Silberoxyd behandelt, verliert es Jod und geht in eine starke Ammoniumbase über, welche nicht krystallisirt. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf letztere ist kein äthylirtes Product zu erhalten.

Salze des Codeïns. Das Codeïn ist eine starke einsäurige Base, nach seinem Verhalten zu Jodäthyl (s. oben) eine tertiäre. Seine Salze sind meist krystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich, nicht in Aether. Salzsaures Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3HCl + 2H_2O$, schiesst aus heiss gesättigter salzsaurer Lösung in Nadelbüscheln an. Sein Platinchloriddoppelsalz, $(C_{18}H_{21}NO_3HCl)_2 . PtCl_4 + 4H_2O$, wird aus verdünnten Lösungen in dunkelgelben feinen Nadeln erhalten; es erleidet beim Kochen mit überschüssigem Platinchlorid Zersetzung. — Auch mit Quecksilber- und Goldchlorid vereinigt sich salzsaures Codeïn zu Doppelsalzen. Jodwasserstoffsaures Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3HJ + H_2O$, bildet lange, glänzende Nadeln.

Salpetersaures Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3NO_2OH$, krystallisirt in kleinen Prismen, schwefelsaures Codeïn,

$$(C_{18}H_{21}NO_3)_2SO_2(OH)_2 + 5H_2O,$$

[1]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. 77, 358.

in vierseitigen Säulen, oxalsaures Codeïn,

$$(C_{18}H_{21}NO_3)_2C_2O_2O_2H_2 + 3H_2O,$$

in kurzen Säulen.

Das Codeïn fällt Blei-, Eisen-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalze; es wird aus seinen Salzen nur durch starke Basen gefällt, nicht durch Ammoniak, auch nicht durch kohlensaures Natron (Unterschied von Morphin). Eisenchlorid bringt keine Aenderung in Codeïnlösungen hervor.

Thebaïn[1]) (Paramorphin).

Zusammensetzung: $C_{19}H_{21}NO_3$.

Das Thebaïn krystallisirt ohne Wasser in weissen, silberglänzenden Blättchen, welche sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, sowie in Aether lösen; es ist in hohem Grade giftig.

Das Thebaïn kommt im Opium bis zu 1 Proc. vor. Zur Gewinnung kann man sich der Methode Mohr's (s. S. 641) bedienen; während im Filtrat sich alles Morphin befindet, enthält der durch Kalkmilch erhaltene Niederschlag das Thebaïn. Man kocht denselben nach dem Trocknen mit Alkohol aus, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit Aether, durch welchen die Base in Lösung geht. Sie wird durch Auflösen in Säuren und Fällen mittelst Ammoniaks gereinigt. — Will man Thebaïn von Papaverin und Narcotin, welche Basen ihm häufig anhaften, reinigen, so löst man in verdünnter heisser Essigsäure und fällt mit basisch essigsaurem Blei; das Thebaïn bleibt gelöst und wird, nach Entfernung des Bleis mit Schwefelsäure, durch Ammoniak gefällt.

Die Salze des Thebaïns, einer einsäurigen Base, werden aus alkoholischer Lösung krystallisirt erhalten. Salzsaures Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3HCl + H_2O$, bildet schöne, rhombische Krystalle; seine Lösung liefert mit Platinchlorid ein undeutlich krystallisirendes Doppelsalz, $(C_{19}H_{21}NO_3HCl)_2 . PtCl_4 + H_2O$.

Das Thebaïn wird aus seinen Salzen durch die Alkalien, Ammoniak, saures und neutrales kohlensaures Natron gefällt. Thebaïn färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure tief roth. Durch Chlor und Brom wird es unter heftiger Reaction verharzt; ebenso energisch wird es von Salpetersäure zersetzt.

Erhitzt man Thebaïn mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure bis zum beginnenden Kochen, so verwandelt es sich nach Hesse[2]) in zwei, mit ihm isomere Basen, das Thebaïcin und Thebenin; letzteres

[1]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. **86**, 184 u. Hesse, daselbst **153**, 61.
[2]) Jahresber. d. Chem. 1870, 822.

entsteht zuerst. — Ein drittes, mit diesen Basen isomeres Alkaloïd ist das Bebirin, welches in der Rinde und den Früchten des Bebeernbaumes vorkommt.

Papaverin [1]).

Zusammensetzung: $\begin{cases} C_{20}H_{21}NO_4 \text{ nach Merck und Anderson.} \\ C_{21}H_{21}NO_4 \text{ nach Hesse [2]).} \end{cases}$

Das Papaverin krystallisirt aus Alkohol in weissen, zusammengehäuften Nadeln, ist in Wasser so gut wie unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich; es wirkt auf den Organismus nicht merklich giftig ein.

Zur Gewinnung dieser Base digerirt man den, durch Fällen des wässerigen Opiumextracts mit Natronlauge erhaltenen Niederschlag mit Alkohol, verdunstet den Auszug und löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure. Durch wenig Ammoniak entsteht ein brauner Niederschlag, welcher, bei 100^0 getrocknet, mit dem gleichen Volum Alkohol behandelt wird; nach mehrtägigem Stehen scheidet sich Papaverin aus, welches von anhaftendem Narcotin durch Ueberführen in die salzsaure Verbindung und Umkrystallisiren derselben gereinigt wird.

Durch Einwirkung von Chlor auf Papaverin entsteht das chlorwasserstoffsaure Salz einer gechlorten Base, durch Eintröpfeln von Bromwasser [3]) in eine Lösung von salzsaurem Papaverin bromwasserstoffsaures Monobrompapaverin, aus welchem Ammoniak die Base, $C_{20}H_{20}BrNO_4$, frei macht. Dieselbe ist in Wasser unlöslich; aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, weissen Nadeln.

Vermischt man die salpetersaure Lösung von Papaverin mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich unter lebhafter Reaction salpetersaures Mononitropapaverin [4]), welches sich in gelben vierseitigen Tafeln ausscheidet. Durch Kochen mit Ammoniak gewinnt man die freie Base, $C_{20}H_{20}(NO_2)NO_4$, in blass rothgelben Nadeln.

Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Papaverin tief purpurn.

Die Salze des Papaverins, einer einsäurigen Base, sind meist schwer in Wasser löslich. Salzsaures Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4HCl$,

[1]) Nicht zu verwechseln mit einer aus den Mohnköpfen von *Papaver somniferum* dargestellten, ebenso benannten Base; vergl. Deschamps, Jahresber. d. Chem. 1864, 446. [2]) Bevor bestimmtere Beweise für diese Formel gebracht werden, soll die erstere beibehalten werden, da diese auch durch Analysen der wichtigsten Salze festgestellt ist. [3]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. **94**, 238. [4]) Anderson, daselbst 237.

bildet rhombische Säulen, für das unbewaffnete Auge kurze Nadeln; Chlorplatin erzeugt in deren Lösung einen gelben Niederschlag des Salzes,

$$(C_{20}H_{21}NO_4HCl)_2 . PtCl_4.$$

Jodwasserstoffsaures Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4HJ$, wird durch Erwärmen von Papaverin mit Jodäthyl in farblosen, rhombischen Krystallen erhalten. Papaverin vermag also unter diesen Bedingungen sich nicht mit Jodäthyl zu vereinigen.

Die Verbindungen des Papaverins mit Salpeter- und Schwefelsäure krystallisiren ebenfalls. Beim Behandeln der Base mit alkoholischer Jodlösung bilden sich Polyjodide, welche durch auffallenden Pleochroïsmus ausgezeichnet sind.

Narcotin.

Zusammensetzung: $C_{22}H_{23}NO_7$ (Mathiessen u. Foster) (nach Blyth $C_{23}H_{25}NO_7$; die erstere Formel ist unzweifelhaft die richtige).

Das Narcotin krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln oder rhombischen Säulen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich (1 Thl. erfordert 25000 Thle. von 20°), in heissem sehr schwer löslich sind. In Alkohol und Aether löst es sich leichter. Wegen seiner Schwerlöslichkeit ist es geschmacklos, reagirt nicht alkalisch, wirkt auch weit weniger giftig, als Morphin, während die Salze des Narcotins den Morphinsalzen an giftiger Wirkung nicht nachstehen.

In einigen Opiumsorten steigt der Gehalt an Narcotin bis zu 10 Proc., während in anderen die Base nur spurenweise vorkommt. Je nach der Art, wie dieselbe in dem Opium enthalten ist, geht sie entweder gemeinschaftlich mit dem Morphin in den wässerigen Extract, oder bleibt zurück. Im ersten Falle vertheilt man den syrupösen Rückstand in 5 bis 6 Thln. Wasser und behandelt die sich ausscheidende krystallinische Masse mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, wobei weisses Narcotin unlöslich zurückbleibt. — Will man neben Morphin Narcotin darstellen, so empfiehlt es sich, die S. 641 angegebene Methode anzuwenden. Die Mutterlauge von dem salzsauren Morphin und Codeïn wird mit Ammoniak gefällt, und der Niederschlag zur Entfernung anderer Basen mit concentrirter Kalilauge angerührt; nach dem Verdünnen mit Wasser setzt sich Narcotin ab, welches durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

In dem Fall, dass Narcotin sich nicht im wässerigen Opiumextract befindet, behandelt man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, fällt das Narcotin mit kohlensaurem Natron aus und reinigt dasselbe durch Lösen in Salzsäure und Ausfällen mittelst Kalilauge.

Die Salze des Narcotins, einer einsäurigen Base, krystallisiren meist schlecht und reagiren sauer. Salzsaures Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7HCl$, wird als strahlige Masse gewonnen. Durch Platinchlorid entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher sich sehr leicht zersetzt; beständiger ist eine Doppelverbindung des salzsauren Narcotins mit Quecksilberchlorid.

Chemisches Verhalten des Narcotins: Mit Chlor behandelt, färbt sich Narcotin rothbraun, mit Brom pomeranzengelb. Durch Schwefelsäure, welche wenig Salpetersäure enthält, wird Narcotin schön roth gefärbt. Beim Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure geht dasselbe in Sulfonarcotid über, welches nach dem Verdünnen mit Wasser als dunkelgrünes Pulver sich ausscheidet, und welchem die Formel:

$$C_{44}H_{44}N_2SO_{16} = SO_2 \begin{cases} C_{22}H_{22}NO_7 \\ C_{22}H_{22}NO_7 \end{cases}$$

zugeschrieben wird.

Das Narcotin zerfällt beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 220° unter Entwickelung von Methyl- und Trimethylamin; wird das Narcotin mit concentrirter Kalilauge gekocht, so bildet sich das Kaliumsalz der nicht näher untersuchten Narcotinsäure.

Die Umwandlungen des Narcotins beim Erhitzen mit Wasser oder mit Säuren haben besonders wichtige Resultate ergeben, welche die Lösung der Frage nach der Constitution des Narcotins als möglich erscheinen lassen.

Erhitzt man die Base mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 240° bis 260°, so entsteht Trimethylamin; erwärmt man aber nur wenig über 100°, so spaltet sich dieselbe direct in Meconin und Cotarnin[1]) nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{23}NO_7 = \underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Meconin}} + \underbrace{C_{12}H_{13}NO_3}_{\text{Cotarnin.}}$$

Die gleiche Zersetzung erleidet Narcotin durch Erhitzen mit Barytwasser. — Das Meconin bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 110°. — Cotarnin (vergl. unten S. 651) ist ein häufig beobachtetes Spaltungsproduct des Narcotins. Wird letzteres gelinde mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, so entstehen unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff (neben secundären Producten) Cotarnin und Opiansäure:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{12}H_{13}NO_3 + C_{10}H_{10}O_5.$$

Diese Reaction verläuft noch glatter, wenn Narcotin mit einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure[2]) oder, wenn salzsaures Narcotin mit Eisenchlorid erwärmt wird.

[1]) Mathiessen u. Wright, Jahresber. d. Chem. 1869, 729. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 63. [2]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 50, 15.

Die Opiansäure, welche in feinen, bei 140⁰ schmelzenden Nadeln krystallisirt, steht in nächster Beziehung zum Meconin, welches neben Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, beim Erhitzen der Opiansäure mit alkoholischem Kali entsteht. Diese drei Verbindungen sind wahrscheinlich Abkömmlinge einer Phtalsäure, und zwar kann die Hemipinsäure als Dioxymethylphtalsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, aufgefasst werden; Opiansäure und Meconin erscheinen dann als Aldehyde der Hemipinsäure:

$$C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}COH\\COOH\end{cases} \text{ und } C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}COH\\COH\end{cases}.$$

Eigenthümlich ist das Verhalten des Narcotins beim Erhitzen mit Jod- oder Chlorwasserstoffsäure[1]). Wird Narcotin mit einer concentrirten Lösung von ersterer auf 140⁰ erhitzt, so treten 3 Molecüle Jodmethyl aus unter Bildung einer kohlenstoffärmeren Base, welche Nornarcotin (abgekürzt aus Normalnarcotin) genannt ist; sie ist mit Narcotin homolog, welches als Trimethylnornarcotin aufgefasst wird. Jene Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + 3\,HJ = 3\,CH_3J + \underbrace{C_{19}H_{17}NO_7}_{\text{Nornarcotin.}}$$

Erhitzt man dagegen längere Zeit Narcotin mit starker Salzsäure auf 100⁰, so gelingt es, nur zwei Methylgruppen als Chlormethyl abzuspalten im Sinne der Gleichung:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + 2\,HCl = 2\,CH_3Cl + C_{19}H_{16}(CH_3)NO_7.$$

Die neue Base ist Methylnornarcotin genannt worden. Das zwischen ihr und Narcotin stehende Dimethylnornarcotin, $C_{19}H_{15}(CH_3)_2NO_7$, wird durch kurze Einwirkung von Salzsäure auf Narcotin, bei 100⁰, dargestellt: $C_{22}H_{23}NO_7 + HCl = CH_3Cl + C_{19}H_{15}(CH_3)_2NO_7$. In allen diesen Fällen entstehen die Verbindungen der betreffenden Basen mit Salz- resp. Jodwasserstoffsäure. — Das Dimethylnornarcotin bildet sich auch beim Erhitzen von Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure neben Methylätherschwefelsäure, welche sofort in Schwefelsäure und Methylalkohol zerfällt.

Das Nornarcotin und seine Methylsubstitutionsproducte erleiden ähnliche Umwandlungen, wie das Narcotin. So spaltet sich das Dimethylnornarcotin beim Erhitzen mit Wasser in Cotarnin und einen dem Meconin homologen, kohlenstoffärmeren Körper:

$$C_{19}H_{15}(CH_3)_2NO_7 = C_9H_8O_4 + C_{12}H_{13}NO_3.$$

Das Methylnornarcotin zerfällt bei gleicher Behandlung im Sinne der Gleichung:

[1]) Vergl. Mathiessen, Jahresber. d. Chem. 1867, 519. 1869, 729 und Armstrong, Ann. Chem. Pharm. 159, 387.

$$\underset{\text{}}{C_{19}H_{16}(CH_3)NO_7} = \underbrace{C_8H_6O_4}_{\text{Normeconin}} + \underbrace{C_{12}H_{13}NO_3}_{\text{Cotarnin}};$$

endlich das Nornarcotin selbst nach folgender Gleichung:

$$C_{19}H_{17}NO_7 = C_8H_6O_4 + C_{11}H_{11}NO_3.$$

Die letztere Verbindung, $C_{11}H_{11}NO_3$, ist Cotarnimid genannt worden, die Verbindung, $C_8H_6O_4$, Normeconin. Aus allen diesen Reactionen ist mit Recht gefolgert worden, dass das Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, als Dimethylnormeconin, $C_8H_4(CH_3)_2O_4$, und das Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3$, als Methylcotarnimid, $C_{11}H_{10}(CH_3)NO_3$, zu betrachten ist. Es dürfte verfrüht sein, aus diesen Thatsachen schon jetzt bestimmte Schlüsse in Bezug auf die Constitution des Narcotins abzuleiten.

Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3$. Während die drei dem Narcotin homologen Basen (s. vor. S.) noch wenig untersucht sind, kennt man Cotarnin und seine Verbindungen besser. Dasselbe krystallisirt mit einem Molecül Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 100⁰ unter Verlust des Wassers schmelzen; es löst sich leicht in Wasser mit schwach alkalischer Reaction, auch in Alkohol und Aether.

Das Cotarnin ist eine einsäurige Base, deren Salze gut krystallisiren. Das salzsaure Cotarnin bildet seideglänzende Nadeln, welche sich mit Platin- und Goldchlorid zu schön krystallisirenden Doppelsalzen vereinigen.

Durch Erhitzen von Cotarnin mit Salzsäure [1]) auf 140⁰ geht dasselbe unter Wasseraufnahme und Abspaltung von Chlormethyl in Cotarnaminsäure über, welche sich mit Salzsäure vereinigt:

$$C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O + 2\,HCl = CH_3Cl + C_{11}H_{13}NO_4HCl.$$

Erwärmt [2]) man Cotarnin gelinde mit sehr verdünnter Salpetersäure, so entsteht neben salpetersaurem Methylamin eine stickstofffreie Säure, die Cotarninsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{13}NO_3 + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + C_{11}H_{12}O_5.$$

Gleichzeitig bildet sich eine stickstoffhaltige Säure, die Apophyllensäure, $C_8H_7NO_4$. — Durch Behandeln von Cotarnin mit einem Gemisch von Zink und Salzsäure wird Hydrocotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3$ (+ $^1/_2 H_2O$), gebildet.

[1]) Mathiessen u. Foster, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 377. [2]) Mathiessen u. Foster, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 335.

Narceïn.

Zusammensetzung: $C_{23}H_{29}NO_9$.

Das Narceïn bildet wasserhaltige, seideglänzende Nadeln, welche schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, wie auch in Alkohol, jedoch nicht in Aether löslich sind.

Man gewinnt diese Base am besten nach Robertson-Gregory's Methode (S. 641): Die Mutterlauge vom salzsauren Morphin und Codeïn wird nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst Ammoniaks gefällt; das Filtrat von dem, aus Narcotin, Papaverin, Thebaïn und einem Harze bestehenden Niederschlag enthält das Narceïn. Die Lösung wird mit essigsaurem Blei versetzt, abfiltrirt, das überschüssige Blei durch Schwefelsäure entfernt, und das mit Ammoniak gesättigte Filtrat vorsichtig eingedunstet, bis ein Krystallhäutchen an der Oberfläche erscheint. Das, nach einigen Tagen ausgeschiedene Narceïn wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol mittelst Thierkohle und aus kochendem Wasser gereinigt.

Das Narceïn schmilzt beim vorsichtigen Erwärmen auf 145°, ohne sich zu zersetzen, bei stärkerem Erhitzen macht sich der Geruch nach Trimethylamin bemerklich. — Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Narceïn dunkelroth; enthält dieselbe Spuren von Salpetersäure, so entsteht eine chocoladenbraune Färbung.

Die Salze des Narceïns sind krystallisirbar und schwer in Wasser löslich. Salzsaures Narceïn, $(C_{23}H_{29}NO_9HCl)_2 + 5H_2O$, bildet weisse rhombische Säulen, welche in kaltem Wasser kaum löslich sind. Das Narceïn vermag noch mehr Salzsäure aufzunehmen und Salze zu bilden, welche auf 1 Mol. der Base, 2, 3 und 4 Mol. HCl enthalten. Das einfach salzsaure Narceïn vereinigt sich mit Quecksilber- und Platinchlorid zu krystallisirenden Doppelsalzen. Das salpetersaure Narceïn wird in zarten, weissen Säulen, das schwefelsaure in kleinen Prismen gewonnen.

Ausser den sechs oben beschriebenen, näher untersuchten Basen sind in verschiedenen Opiumsorten noch mehrere Alkaloïde, meist in sehr geringen Mengen, aufgefunden worden; wegen ihres seltenen Vorkommens ist die Kenntniss ihrer Eigenschaften eine sehr unvollkommene.

Rhöadin[1]), $C_{21}H_{21}NO_6$, ist in allen Theilen von *Papaver Rhoeas*, in den reifen Samenkapseln von *Pap. Somniferum* und im Opium sehr

[1]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. **140**, 145 u. Jahresber. d. Chem. 1869, 721.

spärlich vorhanden. Das Rhöadin krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln, welche sich fast gar nicht in Wasser lösen. Durch Behandeln mit mässig verdünnter Schwefel- oder Salzsäure geht es in das isomere Rhöagenin über, welches aus Alkohol in rectangulären Blättchen krystallisirt.

Sonst sind noch folgende Alkaloïde [1]) zu nennen, deren Zusammensetzung nicht mit aller Sicherheit feststeht, bei einigen sogar nicht bekannt ist:

Codamin [2]), $C_{19}H_{23}NO_3$, Protopin, $C_{20}H_{19}NO_5$, Laudanin, $C_{20}H_{25}NO_4$, Meconidin, $C_{21}H_{23}NO_4$, Kryptopin, $C_{21}H_{23}NO_5$, Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$, Lanthopin, $C_{23}H_{25}NO_4$, Metamorphin, Porphyroxin u. a. [3]).

Alkaloïde der Chinarinden.

Die echten Chinarinden der verschiedenen Arten von Cinchona enthalten als Hauptbestandtheile Chinin und Cinchonin, beide jedoch in sehr wechselnden Mengen. Neben denselben kommen in einigen Cinchonaarten Conchinin, Paricin, Chinamin, Paytin vor. Das Chinicin, Conchinicin und andere amorphe Basen sind wahrscheinlich Zersetzungsproducte des Chinins etc.

Cinchonin.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2O$.

Das Cinchonin (von Pelletier und Caventou entdeckt) krystallisirt ohne Wasser in monoklinen, luftbeständigen Nadeln, welche bei 220° sich zum Theil sublimiren lassen. Dasselbe ist in kaltem, wie heissem Wasser sehr schwer löslich, in den Alkalien und Ammoniak fast unlöslich; in Alkohol und Aether löst es sich zwar leichter, immerhin aber noch schwierig. Die alkoholische Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts.

In der Regel wird diese Base als Nebenproduct bei der Darstellung des Chinins gewonnen (s. S. 658); um das Cinchonin für sich zu erhalten, wendet man die, an dieser Base besonders reiche Huanoccorinde an, welche bis 2,25 Proc. Cinchonin enthält. Das, zuerst von Erdmann [4]) aus derselben bereitete Huanokin ist ohne Zweifel mit dem Cinchonin

[1]) Vergl. Hesse, Ann. Chem. Pharm. **153**, 47 u. daselbst, Suppl. **8**, 261.
[2]) Nach Hesse isomer mit Laudanin. [3]) Das von Hinterberger beschriebene Opianin ist nach Hesse Narcotin. [4]) Ann. Chem. Pharm. **100**, 341.

identisch. — Man kocht die grob gepulverte Rinde mit der neunfachen Menge schwach salzsäurehaltigen Wassers aus, filtrirt ab, behandelt den Rückstand noch zweimal ebenso, engt dann die Auszüge auf den zwölften Theil ein und fällt mit Natronlauge. Der Niederschlag wird in Essigsäure gelöst und nochmals gefällt, sodann getrocknet und mit Alkohol ausgekocht; das aus diesem krystallisirende Cinchonin wird durch Thierkohle gereinigt. Vollständiger gelingt die Reindarstellung durch Bereitung des schwefelsauren Salzes und durch Fällen desselben mittelst Ammoniaks.

Die Salze des Cinchonins, welches darin sowohl als ein-, wie zweisäurige Base wirkt, krystallisiren meist gut und besitzen einen intensiv bittern Geschmack. Ihre Lösungen färben sich im Sonnenlicht allmälig dunkelrothbraun. Aus denselben wird die Base durch Alkalien und kohlensaure Alkalien gefällt. Einfach salzsaures Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2OHCl + 2H_2O$, entsteht beim Lösen von überschüssigem Cinchonin in Salzsäure und bildet glänzende Nadeln, das zweifach-salzsaure Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O(HCl)_2$, krystallisirt in rhombischen Tafeln; beide Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Letzteres vereinigt sich mit Quecksilber- und Platinchlorid zu krystallinischen Doppelsalzen, $C_{20}H_{24}N_2O(HCl)_2 . HgCl_2$ und

$$C_{20}H_{24}N_2O(HCl)_2 . PtCl_4.$$

Das Cinchonin verbindet sich mit Jodwasserstoff ebenfalls in zwei Verhältnissen: die Verbindung $C_{20}H_{24}N_2OHJ + H_2O$ krystallisirt in glänzenden Nadeln, das zweifach-saure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O(HJ)_2 + H_2O$, in goldgelben Blättchen. — Das fluorwasserstoffsaure Cinchonin wird in besonders gut ausgebildeten rhombischen Säulen erhalten. Das salpetersaure Cinchonin krystallisirt in grossen monoklinen Zwillingskrystallen. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin,

$$(C_{20}H_{24}N_2O)_2H_2SO_4 + 2H_2O,$$

bildet glasglänzende Säulen, das saure Salz, $C_{20}H_{24}N_2OH_2SO_4 + 4H_2O$, wasserhelle monoklinische Octaëder, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Eine Reihe von stark dichroïtischen Perjodiden (z. B. die Verbindung: $[C_{20}H_{24}N_2O]_2 . H_2O_2SO_2 . 2HJ . J_6$), hat Jörgensen [1] genau untersucht.

Die Verbindungen des Cinchonins mit Phosphor-, Chrom- und Oxalsäure sind ebenfalls krystallinisch. Ausserdem sind noch zahlreiche Salze mit organischen Säuren beschrieben, die kein besonderes Interesse beanspruchen.

Umwandlungen des Cinchonins. Durch Erhitzen des schwefelsauren Cinchonins mit wenig verdünnter Schwefelsäure [2]) auf 120°

[1]) Journ. pr. Chem. [2] **14**, 365. [2]) Pasteur, Ann. Chem. Pharm. **88**, 209; auch Hesse, daselbst **178**, 253.

bis 130⁰ geht dasselbe in schwefelsaures Cinchonicin über; die durch Kalilauge gefällte, in Wasser fast unlösliche, harzartige Base ist dem Cinchonin isomer.

Durch Behandeln einer Lösung von schwefelsaurem Cinchonin in verdünnter Schwefelsäure mit Zink [1]) entsteht Hydrocinchoninsalz, aus dessen Lösung durch überschüssiges Ammoniak das Hydrocinchonin, $C_{20}H_{26}N_2O + H_2O$, als amorphes Harz gefällt wird. Auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf essigsaures Cinchonin [2]) wird Hydrocinchonin erzeugt; ausserdem bildet sich ein amorpher Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{28}N_2O$, aus welchem durch Behandeln mit Chlor ein chlorhaltiges Product von der Formel $C_{20}H_{22}Cl_6N_2O$ dargestellt ist.

Durch Oxydation des Cinchonins erhält man je nach der Natur des oxydirenden Mittels sehr verschiedene Producte. Lässt man übermangansaures Kali auf Cinchonin in schwefelsaurer Lösung einwirken, so entsteht unter Kohlensäureentwickelung wesentlich Cinchotenin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$, ein sowohl mit Basen, wie mit Säuren sich verbindender Körper; neben demselben soll sich eine zweibasische Säure, die Carboxycinchoninsäure, $C_{21}H_{14}N_2O_4$ (?), bilden, welche vielleicht mit der unten beschriebenen Cinchoninsäure identisch ist.

Die Einwirkung von Salpetersäure (von 1,4 specif. Gew.) auf Cinchonin [3]) verläuft in mehreren Phasen. Zuerst entsteht Cinchoninsäure nach der Gleichung: $C_{20}H_{24}N_2O + 8\,O = 5\,H_2O + C_{20}H_{14}N_2O_4$.

Die Cinchoninsäure krystallisirt mit 4 Molecülen Wasser in demantglänzenden Prismen, welche in Wasser und Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslich sind; sie ist eine starke zweibasische Säure, deren Kupfersalz besonders schön, in dunkelvioletten Blättern krystallisirt. Die Cinchoninsäure zerfällt bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure in Cinchomeron- und Chinolsäure; die Reaction erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass die secundär entstehende salpetrige Säure mitwirkt; man erhält dann die Gleichung:

$$\underbrace{C_{20}H_{14}N_2O_4}_{\text{Cinchoninsäure}} + NOOH + 5\,NO_2OH = 4\,NO_2 + 3\,H_2O + \underbrace{C_{11}H_8N_2O_6}_{\text{Cinchomeronsäure}} + \underbrace{C_9H_6N_2O_4}_{\text{Chinolsäure}}.$$

Ein Theil der Cinchomeronsäure wird durch weitere Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff zu Dioxycinchomeronsäure, $C_{11}H_8N_2O_8$, oxydirt.

Die Cinchomeronsäure ist eine dreibasische Säure, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich; sie krystallisirt aus angesäuertem Wasser in Warzen; die Dioxycinchomeronsäure bildet glänzende, in Wasser und Alkohol ziemlich lösliche Blättchen. Aus beiden Säuren wird

[1]) Schützenberger, Ann. Chem. Pharm. **108**, 347. [2]) Zorn, Journ. pr. Ch. [2] **8**, 293. [3]) Weidel, Ann. Chem. Pharm. **173**, 76. Ueber die Trennung der bei der Reaction entstehenden Säuren s. daselbst S. 83.

durch Natriumamalgam aller Stickstoff in Form von Ammoniak eliminirt; hierbei entsteht Cinchonsäure nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{11}H_8N_2O_6}_{\text{Cinchomeronsäure}} + H_6 + 3\,H_2O = 2\,NH_3 + \underbrace{C_{11}H_{14}O_9}_{\text{Cinchonsäure.}}$$

Die Chinolsäure endlich bildet wollige, in Wasser und Alkohol fast unlösliche Krystalle; sie besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften, vermag sich dagegen als Base mit Salzsäure zu einer gut krystallisirenden Verbindung zu vereinigen. Man kann die Chinolsäure als Dioxynitrochinolin, $C_9H_4(OH)_2NO_2N$, demnach als Derivat des Chinolins (S. 619), auffassen.

Chinolin selbst entsteht neben anderen Basen, namentlich Pyridin und dessen Homologen, beim Eintragen von Cinchonin in schmelzendes Kalihydrat (vergl. diese Basen).

Durch Einwirkung von Chlor auf eine concentrirte Lösung von salzsaurem Cinchonin wird salzsaures Dichlorcinchonin gefällt. Lässt man feuchtes Brom auf zweifach-salzsaures Cinchonin einwirken, so entsteht salzsaures Mono-, bei einem Ueberschuss des Broms, Dibromcinchonin, auch soll sich noch ein intermediäres Product bilden. Dem Monobromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrN_2O$, welches durch Ammoniak in farblosen, breiten Nadeln ausgefällt wird, kann durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder feuchtem Silberoxyd alles Brom entzogen werden; es resultirt Oxycinchonin[1]), $C_{20}H_{23}(OH)N_2O$, welches mit dem Chinin gleich zusammengesetzt, jedoch total verschieden von demselben ist. Durch Einwirkung salpetriger Säure auf Cinchonin soll ebenfalls Oxycinchonin entstehen.

Cinchonin löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Cinchoninschwefelsäure. — Durch Erhitzen von Cinchonin mit, bei 0^0 gesättigter starker Salzsäure auf 140^0 bis 150^0 entsteht die salzsaure Verbindung einer sauerstofffreien Base, welche Chlor enthält und Chlorcinchonid[2]) genannt ist, nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{24}N_2O + HCl = C_{20}H_{23}ClN_2 + H_2O.$$

Die durch Ammoniak gefällte, dem Cinchonin sehr ähnliche Base ist nach der Formel $C_{20}H_{23}ClN_2 + H_2O$ zusammengesetzt. Durch alkoholisches Kali wird das Chlor nicht eliminirt.

Cinchonin vereinigt sich schon in der Kälte mit Jodmethyl und zwar mit einem Molecül desselben; die entstehende Verbindung:

$$C_{20}H_{24}N_2OCH_3J$$

krystallisirt in schönen Nadeln und verhält sich, wie das Jodür einer Ammoniumbase, welche selbst durch Zersetzung des Jodürs mit Silberoxyd als braune Krystallmasse gewonnen wird.

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. 123, 379. [2]) Zorn, Journ. pr. Ch. [2] 8, 280.

Mit Säurechloriden vereinigt sich Cinchonin ebenfalls, so mit Chloracetyl zu der Verbindung $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2OHCl$, mit Benzoylchlorür zu salzsaurem Benzoylcinchonin, $C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2OHCl$. Durch Ammoniak werden aus diesen Salzen die entsprechenden Basen gefällt.

Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O$,

also isomer mit Cinchonin (und Cinchonicin S. 654).

Neben der Bezeichnung Cinchonidin findet sich für dieselbe Base der Name Chinidin. Ueber die Zusammensetzung desselben herrschten verschiedene Meinungen, bis Pasteur die obige Formel feststellte und nachwies, dass Cinchonidin beim Erhitzen seines schwefelsauren Salzes, analog dem Cinchonin, in das isomere schwefelsaure Cinchonicin übergehe.

Aus Alkohol krystallisirt das Cinchonidin in harten Säulen mit gestreiften Flächen ohne Wasser; es schmilzt ohne Zersetzung bei 175°. Die Base ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Die Lösungen derselben und ihrer Salze bewirken eine Linksdrehung der Polarisationsebene.

Das Cinchonidin, welches in einigen Chinarinden vorkommt, ist ein regelmässiger Bestandtheil des käuflichen Chinoïdins, welches bei der fabrikmässigen Gewinnung des Chinins aus den Mutterlaugen gewonnen wird; auch das Handelsproduct „*Chinidinum sulfuricum*“ ist wesentlich schwefelsaures Cinchonidin.

Zur Gewinnung der Base fällt man die heisse wässerige Lösung des letzteren mit kohlensaurem Natron, und krystallisirt den mit Wasser gewaschenen, dann getrockneten Niederschlag aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um; durch Behandeln mit Aether kann man etwa vorhandenes Chinin, dessen Anwesenheit durch die Grünfärbung nach Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak (s. S. 660) angezeigt wird, beseitigen.

Das Cinchonidin verbindet sich mit Säuren zu einfach- und zweifachsauren, meist krystallisirenden Salzen. Salzsaures Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2OHCl + H_2O$, bildet monokline Pyramiden, das zweifachsaure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O \,.\, 2HCl + H_2O$, monokline Säulen. Letzteres vereinigt sich mit Quecksilber- und Platinchlorid zu krystallinischen Doppelsalzen von der Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{24}N_2O \,.\, 2HCl \,.\, HgCl_2 \text{ und } C_{20}H_{24}N_2O \,.\, 2HCl \,.\, PtCl_4.$$

Salpetersaures Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2OHONO_2$, krystallisirt in warzenförmigen Aggregaten, das schwefelsaure Salz,

$$(C_{20}H_{24}N_2O)_2SO_2O_2H_2 + 8H_2O,$$

in langen seideglänzenden Nadeln, das saure schwefelsaure Salz,

$$C_{20}H_{24}N_2OSO_2O_2H_2 + 5H_2O,$$

in matten asbestartigen Nadeln.

Durch Zusatz einer alkoholischen Jodlösung zu schwefelsaurem Cinchonidin erhält man die dem Herapathit (s. S. 661) analoge Verbindung, ein Polyjodid, welches ausgezeichneten Dichroïsmus besitzt. — Lösungen von Cinchonidinsalzen werden durch Chlorwasser und Ammoniak gelblich-weiss gefällt, nicht grün gefärbt, wie Chininsalze. — Beim Erhitzen mit Aetzkali liefert Cinchonidin neben anderen Basen Chinolin (S. 619).

Durch Einwirkung von Brom auf, in Schwefelkohlenstoff suspendirtes Cinchonidin [1]) erhält man Dibromcinchonidin, $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$, in Verbindung mit 2 Mol. Bromwasserstoff, welches Salz in langen Nadeln krystallisirt. Dasselbe verliert durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge alles Brom, es resultirt eine gut krystallisirende, mit dem Oxychinin (s. S. 660) isomere Base, das Dioxycinchonidin, $C_{20}H_{22}(OH)_2N_2O$, welches wohl charakterisirte Salze bildet.

Das Cinchonidin verhält sich beim Erhitzen mit starker Salzsäure [2]) dem Cinchonin analog (s. S. 654), indem die salzsaure Verbindung einer dem Chlorcinchonid isomeren Base, des Chlorcinchonidids, $C_{20}H_{23}ClN_2 . 2 HCl + H_2O$, entsteht, welches Salz in irisirenden Schuppen krystallisirt.

Mit Jodmethyl vereinigt sich Cinchonidin in der Kälte zu dem Jodür einer Ammoniumbase, welche selbst nur schwierig krystallisirt.

Chinin.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2O_2$
(isomer mit Oxycinchonin, Chinicin und Chinidin).

Aus der Lösung des schwefelsauren Chinins (s. weiter unten) wird die Base selbst durch vorsichtiges Fällen mittelst Kalis oder Ammoniaks in Verbindung mit Wasser gewonnen. Der amorphe, feucht gehaltene Niederschlag geht an der Luft in krystallinisches Hydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2O$, über. Das gewöhnliche Chininhydrat hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3 H_2O$, und entsteht durch Fällen der Chininsalze mit Kali, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags an der Luft. Aus Alkohol oder heissem ammoniakhaltigem Wasser krystallisirt dies Hydrat in seideglänzenden Nadeln, welche bei 120° ihr Wasser abgeben. Chininhydrat löst sich in 900 Thln., wasserfreies Chinin in 1660 Thln. kalten Wassers mit stark alkalischer Reaction; in Alkohol und Aether ist Chinin sehr leicht löslich. Das Chinin, sowie seine Salze, schmecken sehr bitter und wirken fieberwidrig; sie besitzen ein starkes Drehungsvermögen, zeigen auch ausgeprägt antiseptische Wirkungen. — Das wasserfreie Chinin schmilzt bei 177°, bei stärkerem Erhitzen verbrennt es.

[1]) Skalweit, Ann. Chem. Pharm. 172, 102. [2]) Zorn, Journ. pr. Chem. [2] 8, 283.

Das Chinin ist ein nie fehlender Bestandtheil aller Chinarinden, am reichsten ist die Rinde der Königschina, welche bis zu 2,2 Proc. enthält. Bei der Gewinnung der Base[1]) ist auf die Trennung von dem immer vorhandenen Cinchonin Bedacht zu nehmen. Die mit kalihaltigem Wasser zur Entfernung von Farbstoffen, Chinasäure etc. ausgezogene Rinde wird mit Wasser, welches mit wenig Schwefel- oder Salzsäure angesäuert ist, mehrmals ausgekocht; man erhitzt nach dem Filtriren mit überschüssiger Kalkmilch und wäscht den Niederschlag, welcher Chinin, Cinchonin, Kalk und Gyps enthält, mit kaltem Wasser; sodann wird derselbe mit kochendem Weingeist (von 0,84 specif. Gew.) öfter ausgezogen. Der Rückstand der alkoholischen Lösung wird mit Schwefelsäure neutralisirt, und die Lösung, welche wesentlich schwefelsaures Chinin und Cinchonin enthält, zum Krystallisiren eingedampft. Das erstere scheidet sich zuerst grösstentheils ab und wird durch Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle gereinigt, während das Cinchonin aus der Mutterlauge durch Fällen mit kohlensaurem Natron und Behandeln des Niederschlags mit Alkohol gewonnen werden kann. Da ferner das Chinin viel leichter sich in Weingeist, auch in Aether löst, als Cinchonin, so ist eine Trennung beider ohne Mühe zu erreichen.

Salze des Chinins. Das Chinin vereinigt sich, als ein- und zweisäurige Base, mit 1 oder 2 Aequivalenten von Säuren; die entstehenden Salze sind schwerer löslich, als die Cinchoninsalze, krystallisiren jedoch leichter, als diese; die Lösungen einiger sind durch starke Fluorescenz ausgezeichnet; im Sonnenlichte bräunen sie sich allmälig. Einfach-salzsaures Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl + 2H_2O$, krystallisirt in asbestartigen Prismen; das zweifach-saure Salz ist nicht rein zu erhalten. Dagegen bildet das letztere krystallisirende Doppelsalze mit Quecksilber- und Platinchlorid von der Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2\,2HCl\,.\,HgCl_2 \text{ und } C_{20}H_{24}N_2O_2\,2HCl\,.\,PtCl_4 + H_2O.$$

Das einfach-jodwasserstoffsaure Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$, wird in citronengelben Säulen erhalten, das zweifach-saure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O_2\,2HJ + 5H_2O$, in Prismen oder Blättchen. Das salpetersaure Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2HONO_2 + H_2O$, krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Säulen.

Schwefelsaures Chinin. Mit Schwefelsäure vereinigt sich Chinin zu einem neutralen und zwei sauren Salzen, welche sämmtlich mit 7 Molecülen Wasser krystallisiren; jedoch sind auch schwefelsaure Salze mit anderem Krystallwassergehalt beschrieben. Die Verbindung,

$$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2SO_2O_2H_2 + 7H_2O$$

krystallisirt in biegsamen, seideglänzenden Nadeln, das saure schwefelsaure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O_2SO_2O_2H_2 + 7H_2O$, in durchsichtigen Säulen; erstere ist in Wasser sehr schwer, letzteres leicht löslich.

[1]) Die Production von schwefelsaurem Chinin betrug im Jahre 1872 etwa 70000 Kg.

Aus der Lösung des sauren Salzes in Schwefelsäure krystallisirt in der Kälte das zweifach-schwefelsaure Salz,

$$C_{20}H_{24}N_2O_2(SO_2O_2H_2)_2 + 7H_2O,$$

in leicht löslichen zarten Prismen aus, deren Lösung besonders schön fluorescirt.

Kohlensaures Chinin ist leicht zersetzbar unter Verlust von Kohlensäure; die Verbindungen der Base mit Phosphor-, Chrom-, Chlor- und Jodsäure krystallisiren sämmtlich. Das neutrale oxalsaure Chinin, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2C_2O_2O_2H_2 + 6H_2O$, bildet lange Prismen, welche in Wasser schwer löslich sind, das saure Salz,

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_2O_2O_2H_2 + H_2O,$$

kleine, leicht lösliche Prismen. Zweifach-essigsaures Chinin,

$$C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_4O_2)_2 + H_2O,$$

krystallisirt in langen Nadeln [1]).

Die Lösungen von Chininsalzen färben sich nach Zusatz von Chlorwasser und Zufügen von überschüssigem Ammoniak intensiv smaragdgrün.

Durch diese Reaction, welche Spuren Chinin nachweist, unterscheidet sich diese Base von Cinchonin, dessen Salze, in gleicher Weise behandelt, gelblich-weiss gefällt werden. Setzt man bei der Prüfung auf Chinin vor dem Zufügen von Ammoniak wenig Ferrocyankalium hinzu, so entsteht eine tiefrothe Färbung.

Umwandlungen des Chinins. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Chinin, und zwar durch Eintragen von Zink in eine schwefelsaure Lösung der Base, bildet sich Hydrochinin von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{20}H_{26}N_2O_2 + H_2O$ (nach Schützenberger [2]), $C_{20}H_{26}N_2O_3 + H_2O$). Durch Ammoniak wird dasselbe als amorphes Harz gefällt, welches mit Säuren Salze bildet, welche leichter löslich sind, jedoch schwieriger krystallisiren, als die des Chinins. Mit Chlorwasser und Ammoniak erhält man dieselbe Reaction, wie bei Chininsalzen. — Uebermangansaures Kali führt Chinin, wenn es in saurer Lösung einwirkt, in „Dihydroxylchinin“ [3]) (besser Dioxyhydrochinin), $C_{20}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, über, welches in glänzenden Prismen krystallisirt; es soll sich nach dem Genuss von Chinin im Harne finden. Bei der noch unaufgeklärten Reaction treten Kohlensäure und Ammoniak neben harzigen Producten auf.

Oxychinin [4]), $C_{20}H_{24}N_2O_3$, bildet sich bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf schwefelsaures Chinin unter Entwickelung von Stickstoff; wäre der Process ein glatter, so müsste Stickoxyd entweichen.

Wird Chinin mit Wasser auf 240° erhitzt, so bildet sich Chinolin, welches auch bei Einwirkung kochender Kalilauge oder schmelzenden Kalis auf Chinin entsteht (vergl. S. 619).

[1]) Ueber andere, minder wichtige Chininsalze vergl. Gmelin-Kraut, Organ. Chemie IV, 2, 1698. [2]) Ann. Chem. Pharm. 108, 347. [3]) Kerner, Jahresber. d. Chem. 1869, 718. [4]) Schützenberger, Ann. Chem. Pharm. 108, 350.

Durch Einwirkung von Chlor auf, in Wasser suspendirtes Chinin erfolgt unter Farbenwechsel Auflösung; die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit scheidet schliesslich einen rothen, nicht näher untersuchten Körper aus.

Durch Erhitzen von schwefelsaurem Chinin mit concentrirtester Salzsäure auf 140° bis 150° gewinnt man nach dem Verdünnen des Röhreninhalts ein prachtvoll krystallisirendes Salz einer chlorhaltigen Base, welches der Cinchoninverbindung (s. S. 656) entspricht, von der Zusammensetzung $C_{20}H_{23}ClN_2O\ .\ 2\,HCl + H_2O$, welches nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\,HCl = C_{20}H_{23}ClN_2O\ .\ 2\,HCl + H_2O$$

entstanden ist.

Rauchende Schwefelsäure verhält sich zu Chinin, wie zu Cinchonin. Die entstehende Chininschwefelsäure bildet wenig charakterisirte Salze. — Durch Eintragen einer alkoholischen Jodlösung in eine erwärmte Lösung von saurem schwefelsaurem Chinin in verdünnter Schwefelsäure erhält man Krystallblätter von schwefelsaurem Jodchinin, sogen. Herapathit, welche prächtigen Dichroïsmus zeigen, und deren Zusammensetzung von Jörgensen endgültig festgestellt ist:

$$4\,C_{20}H_{24}N_2O_2\ .\ 3\,SO_2O_2H_2\ .\ 2\,HJ\ .\ J_4.$$

Ausser dieser Verbindung sind noch andere, mehr Jod enthaltende Polyjodide dargestellt [1]).

Das Chinin vermag bei der Behandlung mit Jodmethyl resp. Jodäthyl [2]) nur 1 Molecül derselben aufzunehmen; die Vereinigung erfolgt schon in der Kälte, wenn man eine alkoholische oder ätherische Chininlösung mit den Jodüren vermischt. Die durch Einwirkung von Jodmethyl entstehende Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2CH_3J$ bildet Krystalle, welche durch Kalilauge, selbst in der Wärme, nicht verändert werden. Genauer untersucht sind die Verbindungen der entsprechenden äthylirten Ammoniumbase. Das Jodür, $C_{20}H_{24}N_2O_2C_2H_5J$, wird auf oben angegebene Weise in gelben Nadeln gewonnen, deren wässerige Lösung durch Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber und einer starken Base zersetzt wird. Letztere lässt sich aus Aether-Alkohol in farblosen Nadeln gewinnen, welche sich beim Erwärmen unter Entwickelung eines chinolinartigen Geruchs leicht zersetzen. Die Base vermag sich nicht mehr mit Jodäthyl zu vereinigen. Ihre Verbindungen mit Salzsäure und mit Schwefelsäure, mit welcher sie ein saures und ein neutrales Salz bildet, krystallisiren. — Auch Säurechloride vereinigen sich mit Chinin, so Acetyl- und Benzoylchlorid.

Chinicin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Entsprechend dem Cinchonin geht auch das Chinin beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure [3]) auf 135° in eine isomere Base, das Chinicin über. Während Chinin auf die Polarisationsebene stark linksdrehend wirkt, ist das Chinicin

[1]) Jörgensen hat (Journ. pr. Chem. [2] **14**, 230 ff.) deren sieben genau beschrieben. [2]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. **91**, 163. [3]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. **178**, 244.

schwach rechtsdrehend; es bildet eine gelbliche, amorphe, bei 60° schmelzende Masse, welche in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Conchinin (Hesse[1]); syn. Chinidin[2]) (Pasteur), β-Chinin (van Hejningen).

Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2O_2$, also isomer mit Chinin, Chinicin, Oxycinchonin.

Die vielfachen Beschreibungen dieser Base unter verschiedenen Namen haben in der Literatur der Chinabasen eine besonders starke Verwirrung hervorgerufen. Das Conchinin kommt am reichlichsten in der Rinde der *Cinchona Pitayensis* und der in Java[3]) wachsenden *Cinch. Calisaya* vor, sodann ist dasselbe regelmässig im käuflichen Chinoïdin vorhanden (bis zu 60 Proc.). Zur Gewinnung der Base wird das letztere mit wenig Aether ausgezogen, der mit Thierkohle entfärbten Lösung etwa $^1/_{10}$ Alkohol zugesetzt, und dieselbe allmälig verdunstet; die sich ausscheidenden Krystalle werden zuletzt durch Waschen mit Alkohol gereinigt.

Aus heissem Alkohol krystallisirt das Conchinin mit 2 Molecülen Wasser in vierseitigen glänzenden Prismen, welche sich sehr schwer in Wasser (schwerer, als Chinin), ziemlich leicht in Aether lösen. Die Salze des Conchinins sind denen des Chinins ähnlich, jedoch leichter krystallisirbar, wie diese. Die ersteren gehen, wie die Chininsalze, beim Erhitzen mit wenig Schwefelsäure in die isomeren Chinicinsalze über. Auch die Reaction des Conchinins mit Chlorwasser und Ammoniak ist die nämliche, wie die des Chinins (S. 660).

Das salzsaure Conchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl + H_2O$, wird in asbestartigen Prismen gewonnen; das zweifach-salzsaure Conchinin, welches ebenfalls gut krystallisirt, bildet mit Zink-, Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid gut charakterisirte Doppelverbindungen. Dem neutralen und sauren salzsauren Conchinin entsprechen die krystallisirenden brom- und jodwasserstoffsauren Salze. Die beiden schwefelsauren Salze sind den analogen Verbindungen des Chinins sehr ähnlich. — Als Reagens auf Conchinin zum Unterschied von Chinin wird angegeben, dass durch Zusatz von Chlorwasser, Ferridcyankalium und Ammoniak in den Lösungen der Conchininsalze ein bleibender voluminöser Niederschlag entsteht, während in denen von Chininsalzen eine vorübergehende rothe Färbung erzeugt wird.

[1]) Jahresber. d. Chem. 1868, 749. Ann. Chem. Pharm. **166**, 217. [2]) Kerner glaubte drei isomere Modificationen des Chinidins als α-, β- und γ-Chinidine unterscheiden zu können. [3]) Die in Bolivia gezogene enthält nur geringe Mengen Conchinin.

Die dem Herapathit isomere Verbindung, das schwefelsaure Jodconchinin, ist dem ersteren ähnlich, ebenfalls stark dichroïtisch. Das, durch Vereinigung von Conchinin mit Jodmethyl gewonnene Product, sowie die aus demselben durch Silberoxyd erhaltene Base zeigen nur geringe Unterschiede von den entsprechenden Chininverbindungen.

Von einer Anzahl seltener Chinaalkaloïde sind hier noch zu erwähnen:

Chinamin [1]), $C_{20}H_{26}N_2O_2$, eine in der Rinde von *Cinchona succirubra* vorkommende, in asbestartigen Nadeln krystallisirende Base, welche in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich ist. In derselben Rinde soll ein anderes Alkaloïd, das Paricin, enthalten sein.

Die Existenz des Aricins, welches in der Rinde der *Cinchona Pelleteriana* aufgefunden war, ist zweifelhaft geworden [2]). Endlich ist durch Extrahiren der weissen Chinarinde von Payta mit Alkohol das Paytin [3]), $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$, gewonnen worden. Dasselbe bildet schöne, farblose Krystalle, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. — Von dem in der Ditarinde enthaltenen Alkaloïd, dem Ditamin, ist die Zusammensetzung noch nicht ermittelt.

An die Opium- und China-Alkaloïde, welche ihrer Bedeutung wegen vorangestellt sind, schliesst sich eine lange Reihe von sauerstoffhaltigen Alkaloïden an, welche, nach ihrem Kohlenstoffgehalt geordnet, hier beschrieben werden.

Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$, und Harmin [4]), $C_{13}H_{12}N_2O$, sind zwei, in dem Samen von *Peganum harmala*, einer Steppenpflanze, vorkommende Alkaloïde. Man extrahirt die gepulverten Samen mit kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser und versetzt die zuvor mit kohlensaurem Natron neutralisirte Flüssigkeit mit überschüssiger starker Kochsalzlösung, durch welche salzsaures Harmalin und salzsaures Harmin ausgeschieden werden. Die, auf etwa 60° erwärmte wässerige Lösung des Niederschlags wird mit Ammoniak vermischt, bis sich eine Trübung zeigt; die zunehmende Fällung ist wesentlich Harmin; etwa beigemengtes Harmalin, welches in Blättchen ausgefällt wird, entfernt man durch Lösen des Niederschlags in Salzsäure und Wiederausscheiden des Harmins durch vorsichtigen

[1]) Hesse, Jahresber. d. Chem. 1872, 757. [2]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. 166, 262. [3]) Hesse, Jahresber. d. Chem. 1870, 834. [4]) Fritsche, Jahresber. d. Chem. 1847, 636 ff.; 1849, 386; 1853, 478 und 1854, 526. Varrentrapp u. Will, Ann. Chem. Pharm. 39, 289.

Zusatz von Ammoniak. Aus dem Filtrate gewinnt man das Harmalin durch weiteren Zusatz von Ammoniak. Beide Basen werden durch wiederholtes Lösen in Säuren und Fällen mittelst Ammoniaks oder Kalilauge gereinigt, schliesslich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Das Harmalin krystallisirt in farblosen rhombischen Octaëdern, welche sich in Wasser und kaltem Alkohol kaum, dagegen in heissem Weingeist lösen. Dasselbe ist eine einsäurige Base, welche leicht lösliche, krystallisirende, gelbgefärbte Salze bildet. Salzsaures Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2OHCl$, bildet lange, gelbe Nadeln, welche in Salzsäure ziemlich schwer löslich sind; mit Quecksilber- und Platinchlorid liefert das Salz krystallisirende Doppelverbindungen. Mit Schwefel- und Chromsäure vereinigt sich Harmalin zu neutralen und zu sauren Salzen.

Das Harmalin geht durch oxydirende Mittel leicht in Harmin oder Abkömmlinge desselben über, indem zwei Atome Wasserstoff abgespalten werden. So bildet sich Harmin beim Erhitzen des salpetersauren Harmalins mit alkoholischer Salzsäure, oder des sauren chromsauren Harmalins für sich auf 120°. Heisse Salpetersäure führt die Base zuerst in Nitroharmalin, $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O$, über, welches in kleinen, orangegelben Prismen krystallisirt und denen des Harmalins ähnliche Salze bildet. Wendet man sehr concentrirte Salpetersäure an, so tritt gleichzeitig ein Oxydationsprocess ein, indem Nitroharmin, $C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O$, entsteht, welches in feinen, schwefelgelben Nadeln aus Alkohol gewonnen wird.

Das auf oben beschriebene Weise dargestellte Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, krystallisirt aus heissem Alkohol in spröden, glänzenden Prismen, ist wenig in Wasser und kaltem Weingeist löslich. Seine Salze sind beinahe farblos, meist gut krystallisirend; in säurehaltigem Wasser schwerer, als in reinem, löslich. Salzsaures Harmin, $C_{13}H_{12}N_2OHCl$, wird aus Alkohol in farblosen Nadeln gewonnen. Die sauren, sowie neutralen Verbindungen des Harmins mit Schwefel- und Chromsäure krystallisiren gut.

Durch Eintragen von chlorsaurem Kali in eine stark saure Lösung von salzsaurem Harmin entsteht salzsaures Dichlorharmin, dessen Lösung, mit Natronlauge versetzt, die freie Base, $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$, ausscheidet, welche in Wasser kaum löslich ist, und aus Alkohol in lockeren, weissen Nadeln krystallisirt. Durch Einwirkung von Brom auf die verdünnte Lösung von schwefelsaurem Nitroharmin entsteht das Salz des Monobromnitroharmins, aus welchem durch Ammoniak die freie Base, $C_{13}H_{10}(NO_2)BrN_2O$, gefällt wird. Chlornitroharmin, $C_{13}H_{10}(NO_2)ClN_2O$, bildet sich auf analoge Weise bei Anwendung von Chlorwasser statt des Broms oder durch Einwirkung eines Gemenges von starker Salzsäure und überschüssiger Salpetersäure auf Harmalin.

Physostigmin[1]) (Eserin), $C_{15}H_{21}N_3O_2$. Diese Base, welche in den Calabarbohnen, den Samen von *Physostigma venenosum*, vorkommt,

[1]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. **129**, 115 u. **141**, 82.

wird aus diesen durch kalten Alkohol (von 95 Proc.) ausgezogen und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Sie wird gewöhnlich als amorphe Masse gewonnen, welche sich in kaltem Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löst, deutlich alkalisch reagirt und sehr giftig wirkt. Die Base und ihre amorphen Salze zersetzen sich in wässeriger Lösung leicht an der Luft. Das Physostigmin findet in der Augenheilkunde Anwendung.

Hyoscyamin[1]), $C_{15}H_{23}NO_3$.

(nach früheren Angaben von Kletzinsky: $C_{15}H_{17}NO$).

Diese noch wenig untersuchte Base kommt in verschiedenen Theilen des Bilsenkrautes vor; am zweckmässigsten erschöpft man die Samen[2]) desselben, nach Entfernung des Oels mittelst Aethers, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol und fällt aus der Lösung des öfters umkrystallisirten schwefelsauren Salzes die Base mit kohlensaurem Natron. Man gewinnt so das Hyoscyamin als wachsweiche, gelbliche, amorphe Masse, welche aus Benzol in weissen Nadeln krystallisirt und sich in Alkohol und Aether, auch in Wasser ziemlich leicht löst. Die Base ist in ihren giftigen Wirkungen dem Atropin sehr ähnlich, besitzt einen widrigen, beissenden Geschmack und in unreinem Zustande einen betäubenden Geruch. Ihre Salze krystallisiren schwierig.

Das Hyoscyamin spaltet sich beim Kochen mit Barytwasser in eine der Tropasäure (s. S. 672) isomere Verbindung, welche Hyoscinsäure genannt ist, und in eine schwierig krystallisirende Base, das Hyoscin, nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{23}NO_3 = \underbrace{C_9H_{10}O_3}_{\text{Hyoscinsäure}} + \underbrace{C_6H_{13}N}_{\text{Hyoscin}}.$$

Die Hyoscinsäure krystallisirt in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 104°; das Hyoscin gehört zu den flüchtigen Basen, es besitzt einen stark narcotischen Geruch.

Sinapin[3]), $C_{16}H_{23}NO_5$.

Das Sinapin ist im weissen Senf, dem Samen von *Sinapis alba*, in Verbindung mit Schwefelcyanwasserstoff enthalten. Zur Gewinnung dieses Salzes wird trocknes Senfpulver durch Aether vom fetten Oele befreit, sodann mit kaltem Alkohol behandelt, welcher Extractivstoffe entfernt, und endlich mit 90proc. Weingeist ausgekocht. Aus dieser Lösung krystallisirt nach dem Einengen rhodanwasserstoffsaures

[1]) Vergl. Merck, Jahresber. d. Chem. 1872, 762. Reichardt, daselbst 1870, 830. [2]) Das, aus den Blättern gewonnene Hyoscyamin soll nicht so rein sein. [3]) Von Henry u. Garot zuerst beobachtet.

Sinapin aus, welches durch Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird. Versucht man aus dem Salz die Base frei zu machen, so zersetzt sie sich sehr schnell; aus schwefelsaurem Sinapin (s. unten) erhält man nach Zusatz von Barytwasser eine alkalisch-reagirende, gelbe Lösung, welche die meisten Metallsalze, zum Theil unter Reduction des Metalls, fällt. Beim Eindampfen zersetzt sich diese, das Sinapin enthaltende Lösung unter Farbenwechsel.

Salzsaures Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5HCl$, durch Vermischen von Chlorbarium und schwefelsaurem Sinapin erhalten, bildet feine, leicht lösliche Nadeln; ähnlich krystallisirt das salpetersaure Salz. Saures schwefelsaures Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5SO_2O_2H_2 + 2H_2O$, wird durch Zusatz von Schwefelsäure zu dem rhodanwasserstoffsauren Salz in rectangulären Blättchen gewonnen. Das letztere, $C_{16}H_{23}NO_5HSCN$, krystallisirt in glänzenden Nadelbüscheln; durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser [1]) bildet sich neben dem resp. Rhodansalz Sinkalin und sinapinsaures Kali resp. Baryt nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{23}NO_5HSCN + 3KOH = KSCN + \underbrace{C_5H_{15}NO_2}_{\text{Sinkalin}} + \underbrace{K_2(C_{11}H_{10}O_5)}_{\text{sinapinsaures Kali}} + H_2O.$$

Die Sinapinsäure, welche in farblosen, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslichen Prismen krystallisirt, ist eine zweibasische Säure, welche wohl charakterisirte Salze bildet. Das Sinkalin hat sich identisch mit dem Cholin (Bilineurin) erwiesen (vergl. S. 45. und III, 2, S. 490).

Mit der Aufklärung der Constitution der, noch zu wenig untersuchten Sinapinsäure wird man Einblick in die rationelle Zusammensetzung des Sinapins selbst gewinnen.

Piperin (isomer mit Morphin), $C_{17}H_{19}NO_3$.

Das Piperin bildet farblose, vierseitige Prismen, welche bei 100⁰ schmelzen, sich kaum in kaltem Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol lösen und weder Geruch, noch Geschmack besitzen. Dasselbe findet sich in den verschiedenen Pfeffersorten (im schwarzen, weissen, langen Pfeffer), welche zur Darstellung der Base grob gepulvert mit 80procentigem Alkohol ausgezogen werden; die zum Syrup verdampften Extracte werden mit kaltem Wasser gewaschen; den mit wenig Aetzkali versetzten Rückstand löst man in Alkokol und dunstet zum Krystallisiren ein. Das noch unreine Piperin wird nach dem Waschen mit wenig Aether aus Alkohol mittelst Thierkohle umkrystallisirt. Das Piperin ist eine sehr schwache Base, seine alkoholische Lösung reagirt neutral.

[1]) v. Babo u. Hirschbrunn, Ann. Chem. Pharm. 84, 19.

Einfache Salze des Piperins scheinen nicht zu bestehen, dagegen sind Doppelverbindungen des salzsauren Piperins mit Quecksilber- und Platinchlorid dargestellt durch Vermischen der weingeistigen Lösungen der Chloride mit einer salzsauren alkoholischen Piperinlösung. Das Quecksilbersalz, $(C_{17}H_{19}NO_3HCl)_2 . HgCl_2$, bildet gelbe, glänzende, reguläre Krystalle, das Platinsalz, $(C_{17}H_{19}NO_3HCl)_2 . PtCl_4$, wird in grossen, morgenrothen Krystallen gewonnen.

Das Piperin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, welche durch Wasserzusatz wieder verschwindet; durch Einwirkung starker Salpetersäure entsteht ein braunes Harz, welches beim Erhitzen mit Kali [1]) blutroth wird und eine sauerstofffreie Base, das Piperidin, übergehen lässt. Derselbe Körper bildet sich beim Erhitzen von Piperin mit Natronkalk [2]), noch besser mit alkoholischer Kalilauge [3]). Letztere Reaction ist von besonderem Interesse, da sie zu wichtigen Aufschlüssen über die Constitution des Piperins geführt hat. Man erhitzt mehrere Stunden lang 1 Thl. Piperin mit alkoholischer Kalilauge, welche etwa 3 Thle. Kalihydrat enthält; beim Erkalten scheidet sich piperinsaures Kali, $C_{12}H_9O_3OK$, aus, während durch Destillation der Mutterlauge Piperidin gewonnen wird. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{17}H_{19}NO_3 + KOH = C_{12}H_9O_3OK + \underbrace{C_5H_{11}N}_{\text{Piperidin}}.$$

Die, aus ihrem Kalisalz durch Salzsäure abgeschiedene Piperinsäure, $C_{12}H_9O_3OH$, bildet feine, gelbe, in Wasser unlösliche Nadeln, welche bei 213⁰ schmelzen, höher erhitzt sublimiren. Die, durch Oxydation mit übermangansaurem Kali entstehenden Zersetzungsproducte der Piperinsäure, Piperonal und Piperonylsäure, stehen in nächster Beziehung zur Protocatechusäure, von welcher sich auch die Piperinsäure ableiten lässt [4]). Piperonal ist ohne Zweifel der Methylenäther des Protocatechusäurealdehyds $= C_6H_3 \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} CH_2COH$, die Piperonylsäure die entsprechende Säure: $C_6H_3 \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} CH_2COOH$, d. i. Methylenprotocatechusäure.

Piperidin, $C_5H_{11}N = \left.\begin{matrix} (C_5H_{10})'' \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Das, Piperidin enthaltende Destillat (s. oben) wird mit Salzsäure gesättigt, das durch Eindampfen gewonnene Salz mit Aetzkali destillirt,

[1]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. **84**, 345. [2]) Cahours, daselbst **84**, 342. [3]) v. Babo u. Keller, Journ. pr. Ch. **72**, 53 u. Strecker, Ann. Chem. Pharm. **105**, 317. [4]) Vergl. die Untersuchungen von Fittig in Gemeinschaft mit Mielk, Remsen, Ann. Chem. Pharm. **152**, 25; **159**, 129; **168**, 93; **172**, 134.

und die übergegangene Flüssigkeit, nach dem Trocknen über Kalihydrat, rectificirt. Das Piperidin ist eine farblose, ammoniakalisch und pfefferartig riechende, bei 106⁰ siedende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction und ausgeprägt basischen Eigenschaften.

Salzsaures Piperidin, $C_5H_{11}NHCl$, bildet lange luftbeständige Nadeln, seine Verbindung mit Platinchlorid, $(C_5H_{11}NHCl)_2 . PtCl_4$, orangefarbene, in Wasser leicht lösliche, monokline Prismen. Schwefelsaures Piperidin, $(C_5H_{11}N)_2SO_2O_2H_2$, wird in zerfliesslichen Krystallen gewonnen.

Durch Einleiten salpetriger Säure in abgekühltes Piperidin entsteht Nitrosopiperidin [1] $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\NO\end{matrix}\right\}N$, ein gelbliches Oel, welches aus dem Reactionsproduct, nachdem die überschüssige salpetrige Säure durch einen Kohlensäurestrom entfernt ist, durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden wird und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 240⁰ unter partieller Zersetzung siedet. Durch Salzsäure oder nascirenden Wasserstoff wird Piperidin regenerirt. — Deutet schon die Bildung des Nitrosopiperidins darauf hin, dass Piperidin eine secundäre Base ist, so liefern die, durch Einwirkung von Jodmethyl, Jodäthyl [2] etc. entstehenden Producte den unzweifelhaften Beweis, dass das Piperidin eine solche Base ist.

Durch Zusatz von Piperidin zu einem gleichen Volumen abgekühlten Jodmethyls entsteht unter Wärmeentwickelung eine Krystallmasse von jodwasserstoffsaurem Methylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}NJ$, welches bei der Destillation mit Kalihydrat die freie Base, das Methylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\CH_3\end{matrix}\right\}N$, als ein, bei 118⁰ siedendes Oel übergehen lässt. Lässt man Jodmethyl auf dieses bei 100⁰ einwirken, so gewinnt man das Jodür der dimethylirten Ammoniumbase, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}NJ$, in schönen Krystallen, welche erhitzt in Jodmethyl und Methylpiperidin zerfallen. — Dem Jodmethyl entsprechend wirkt Jodäthyl auf Piperidin ein. Das Aethylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, ist ein leichtes, gewürzig riechendes Oel, welches bei 128⁰ siedet; das, aus demselben durch Erhitzen mit Jodäthyl erhaltene Jodür, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}NJ$, wird durch Silberoxyd zerlegt, die freie Base, das Diäthylpiperidiniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}NOH$, kann, im Vacuum eingedunstet, in zerfliesslichen Krystallen gewonnen werden. — Das, durch Einwirkung von Jodamyl auf Pi-

[1] Wertheim, Ann. Chem. Pharm. 127, 75. [2] Cahours, Jahresber. d. Chem. 1852, 546.

peridin gewonnene, in breiten Blättern krystallisirende Amylpiperidinjodür, $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} NJ$, liefert mit Kali destillirt das Amylpiperidin, $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N$, als ein farbloses, nach Amylalkohol riechendes Oel vom Siedepunkt 186°.

Mit Aethylenbromid[1]) vereinigt sich Piperidin unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Aethylenpiperidin, $\left.\begin{matrix} (C_5H_{10})_2 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2Br_2$, aus welchem durch Aetzkali die freie Base, $\left.\begin{matrix} (C_5H_{10})_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, als ein, bei 263° siedendes Oel abgeschieden wird, welches, gelinde mit Aethylenbromid erwärmt, sich mit diesem zu dem Bromid, $\left.\begin{matrix} (C_5H_{10})_2 \\ (C_2H_4)_2 \end{matrix}\right\} N_2Br_2$, vereinigt.

Säurechloride wirken heftig auf Piperidin ein, indem neben salzsaurem Piperidin neutrale Verbindungen entstehen, welche das Säureradical an Stelle des einen Wasserstoffatoms enthalten, so Benzoylpiperidin, $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\} N$, etc. Das Piperin selbst ist zweifellos eine analoge Verbindung, nämlich ein Piperidin mit dem Radical der Piperinsäure, $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ (C_{11}H_9O_2)CO \end{matrix}\right\} N$.

Bei längerer Berührung von überschüssigem Piperidin mit Monochloressigsäure[2]) bildet sich neben salzsaurem Piperidin, Essigpiperidiniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ CH_2COOH \\ H \end{matrix}\right\} NOH$, welches in luftbeständigen Prismen krystallisirt.

Mit Cyansäure oder deren Aethern bildet das Piperidin Harnstoffderivate, und zwar gewinnt man den Piperidinharnstoff, $CON_2H_2C_5H_{10}$, durch Einleiten von Cyansäuredampf in Piperidin in langen, weissen Nadeln, den Methyl- und Aethylpiperidinharnstoff in analoger Weise bei Anwendung der dampfförmigen Methyl- resp. Aethyläther der Cyansäure. — Schwefelkohlenstoff vereinigt sich unter starker Wärmeentwickelung mit Piperidin zu der, in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, $C_{11}H_{22}N_2S_2$, welche durch Zusammenlagerung von 1 Mol. CS_2 und 2 Mol. Piperidin entstanden und entsprechend dem diäthylsulfocarbaminsauren Diäthylamin (vergl. S. 35) nach der Formel: $CS\left\{\begin{matrix} N(C_5H_{10}) \\ SN\left\{\begin{matrix} C_5H_{10} \\ H_2 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$ zusammengesetzt ist.

[1]) Brühl, Jahresber. d. Chem. 1871, 787. [2]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 157, 66.

Colchicin[1]), $C_{17}H_{19}NO_5$.

Dasselbe ist in allen Theilen der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*), auch in anderen Colchicumarten enthalten und wird aus den Samen des ersteren gewonnen, welche durch 90procentigen Alkohol erschöpft werden. Die eingedampften Extracte scheiden, mit heissem Wasser versetzt, fettes Oel ab, die wässerige Lösung wird, nach Entfernung desselben, mit basisch essigsaurem Blei gefällt, aus dem Filtrat nach Beseitigung des Bleis mittelst phosphorsauren Natrons mit Gerbsäure gerbsaures Colchicin abgeschieden, welches durch Bleioxyd zersetzt wird. Das noch unreine Alkaloïd wird endlich durch Umkrystallisiren mit Aether-Alkohol gereinigt.

Das Colchicin bildet eine amorphe, spröde, bei 140° schmelzende Masse, welche in Wasser und Alkohol mit schwach alkalischer Reaction löslich ist und als starkes Gift wirkt. Seine basischen Eigenschaften sind sehr schwach; mit starken Säuren vereinigt es sich nicht, sondern wird zersetzt; die Lösung in Salzsäure färbt sich intensiv gelb. Bei längerem Stehen einer Lösung von Colchicin in Schwefelsäure geht dasselbe in das isomere Colchiceïn über, welches durch Zusatz von Wasser gelblichweiss gefällt wird, und aus Alkohol oder Aether in kleinen Nadeln krystallisirt. Das Colchiceïn besitzt schwach saure Eigenschaften; seine Barytverbindung entsteht beim Erhitzen von Colchicin mit Barytwasser auf 100°; auch ein Kupfersalz, $(C_{17}H_{18}NO_5)_2Cu$, ist dargestellt.

Cocaïn[2]), $C_{17}H_{21}NO_4$.

Das Cocaïn krystallisirt aus Aether-Alkohol in farblosen, monoklinen Säulen, welche bei 98° schmelzen, sich ziemlich schwer in Wasser (1 Thl. in 700 Thln.), leicht in Alkohol und Aether mit alkalischer Reaction lösen und einen bitteren Geschmack besitzen. Diese in den Cocablättern enthaltene Base gewinnt man durch Extrahiren der Blätter mit heissem Wasser; der Auszug wird mit essigsaurem Blei gefällt, nach Entfernung des Bleis mittelst schwefelsauren Natrons setzt man kohlensaures Natron so lange zu, bis schwach alkalische Reaction eintritt; das Cocaïn wird durch Schütteln mit Aether gewonnen und in das chlorwasserstoffsaure Salz übergeführt, welches am zweckmässigsten durch Dialyse gereinigt wird. Aus der Lösung dieses Salzes wird die Base durch kohlensaures Natron gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt; aus 1 Kg Cocablätter gewinnt man 2 g Cocaïn.

Als einsäurige Base bildet das Cocaïn gut krystallirende Salze, welche sich leicht in Alkohol lösen.

[1]) Hübler, Chem. Centr. 1865, 536. [2]) Niemann, Ann. Chem. Pharm. **114**, 213. Wöhler u. Lossen, daselbst **121**, 372; Jahresber. d. Chem. 1865. 451.

Salzsaures Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4HCl$, bildet abgestumpfte Prismen, sein Doppelsalz mit Chlorgold, $C_{17}H_{21}NO_4HCl \cdot AuCl_3$, goldgelbe Blättchen. Das schwefelsaure Cocaïn krystallisirt schwierig in luftbeständigen Säulen.

Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohre erleidet das Cocaïn eine interessante Zersetzung, welche auf nahe Beziehungen desselben zur Benzoësäure hinweist. Unter Aufnahme der Elemente von 2 Mol. Wasser entsteht ausser Methylalkohol und einer krystallisirenden Base, welche Ecgonin genannt ist, Benzoësäure nach folgender Gleichung:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2\,H_2O = \underbrace{CH_3OH}_{\text{Methylalkohol}} + \underbrace{C_9H_{15}NO_3}_{\text{Ecgonin}} + \underbrace{C_6H_5COOH}_{\text{Benzoësäure.}}$$

Atropin [1]) (identisch mit Daturin), $C_{17}H_{23}NO_3$.

Das Atropin krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadelbüscheln, welche bei 90° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen gegen 140° partiell sublimiren. Die Base löst sich in etwa 300 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Die Lösungen reagiren alkalisch und wirken sehr giftig; kleine Mengen in das Auge gebracht, erweitern die Pupille; darauf beruht die Anwendung der Base und einiger Salze derselben in der Augenheilkunde.

Das Atropin ist in allen Theilen des Belladonnakrauts (*Atropa Belladonna*) und von *Datura Stramonium*, sowie in den Wurzeln und Blättern von *Solanum nigrum* enthalten. Zur Gewinnung der Base [2]) presst man die, während der Blüthe gesammelten Belladonnapflanzen aus, erwärmt den Saft auf 80 bis 90° (zur Gerinnung des Eiweisses) und versetzt das Filtrat mit kleinen Mengen Aetzkali. Durch starkes Schütteln mit Chloroform gewinnt man eine grünlich gefärbte Atropinlösung; der Rückstand derselben wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, aus der filtrirten Flüssigkeit die Base durch kohlensaures Natron gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen. Man kann statt des Chloroforms auch Aether anwenden, jedoch ist das auf diese Art dargestellte Atropin weniger rein. — Um dasselbe aus den Wurzeln der Belladonnapflanze zu bereiten, werden dieselben, fein gepulvert, mit Alkohol extrahirt (1000 Thle. geben etwa 2 bis 3 Thle. Atropin).

Die Salze des Atropins, welches als einsäurige Base fungirt, krystallisiren im Allgemeinen gut; beim Fällen derselben mittelst Ammoniaks oder kohlensaurer Alkalien muss man vorsichtig verfahren, da das Atropin im Ueberschuss der Fällungsmittel löslich ist. — Salzsaures Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3HCl$, krystallisirt erst nach längerem Stehen in

[1]) Die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ ist zuerst von Liebig, Ann. Chem. Pharm. **6**, 66, aufgestellt worden. [2]) Rabourdin, Journ. pr. Chem. **51**, 256.

luftbeständigen Nadeln; versetzt man eine concentrirte Lösung mit Chlorgold, so erhält man einen gelben Krystallbrei der Verbindung: $C_{17}H_{23}NO_3HCl \, . \, AuCl_3$.

Schwefelsaures Atropin, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2SO_2O_2H_2$, bildet sternförmige, glänzende Krystalle. — Die Lösungen der Salze färben sich beim Erwärmen dunkel.

Das Atropin selbst erleidet bei längerer Berührung mit Wasser oder Luft Zersetzung, indem es unkrystallinisch und in Wasser leicht löslich wird. — Durch Einwirkung von Chlor wird wesentlich nur salzsaures Atropin gebildet; Cyangas färbt eine alkoholische Lösung der Base blutroth. — Durch Barytwasser [1]), wie durch Salzsäure [2]) und zwar durch Erhitzen mit denselben im geschlossenen Rohr auf 100 resp. 130° wird Atropin in gleichartiger Weise zersetzt. Zuerst erfolgt eine Spaltung desselben in Tropasäure und Tropin, eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, in Tafeln vom Schmelzpunkt 61° krystallisirende tertiäre Base, im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = \underbrace{C_9H_{10}O_3}_{\text{Tropasäure}} + \underbrace{C_8H_{15}NO}_{\text{Tropin}}$$

Die Tropasäure, welche als Phenylmilchsäure (isomer der gewöhnlichen Phenylmilchsäure) aufzufassen ist, $CH_2OHCHC_6H_5COOH$, geht bei stärkerem Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser unter Verlust von einem Molecül Wasser in ein Gemenge zweier isomerer Körper, der Atropa- und Isatropasäure, über nach der Gleichung:

$$C_9H_{10}O_3 = H_2O + C_9H_8O_2.$$

Die erstere entsteht vorzugsweise bei Anwendung von Barytwasser, die Isatropasäure in überwiegender Menge beim Erhitzen mit Salzsäure. Beide sind isomer mit Zimmtsäure. Die Atropasäure bildet rhombische, bei 106° schmelzende Tafeln und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in α Phenylpropionsäure, $CHC_6H_5CH_3COOH$, übergeführt; nach dieser Reaction und nach ihrer Bildung aus Tropasäure muss man die Atropasäure als eine Phenylacrylsäure betrachten: $C_2H_2C_6H_5COOH$. — Die Isatropasäure, welche dünne, bei 200° schmelzende Blättchen bildet, ist viel beständiger, als ihre Isomere; vielleicht ist sie mit der Atropasäure polymer.

Corydalin [3]), $C_{18}H_{19}NO_4$.

Dasselbe ist in den Wurzeln von *Corydalis*-Arten, sowie von *Bulbocapnus cavus* enthalten, aus denen es mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen wird. Durch Alkalien wird es aus seinen Salzlösungen amorph gefällt, ist in Wasser unlöslich, kann jedoch aus Alko-

[1]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 148, 236. [2]) Lossen, Jahresber. d. Chem. 1866, 475. [3]) Wicke, Jahresber. d. Chem. 1866, 480. Ann. Chem. Pharm. 137, 274.

hol in Prismen krystallisirt erhalten werden; die weingeistige Lösung reagirt alkalisch und schmeckt intensiv bitter. Das Corydalin ist eine einsäurige Base und bildet mit Säuren gelb gefärbte, zum Theil krystallisirende Salze. Nach seinem Verhalten zu Jodäthyl ist dasselbe eine tertiäre Base.

Berberin (früher als Xanthopicrit, Jamaïcin beschrieben).

Zusammensetzung: $C_{20}H_{17}NO_4$.

Das Berberin ist ein Bestandtheil verschiedener Berberis-Arten, namentlich der Wurzel von Berberis vulgaris und vieler anderer Pflanzen; am reichlichsten ist es in der Wurzel von Hydrastis canadensis enthalten (bis zu 4 Proc.). Zur Darstellung der Base erschöpft man die zerkleinerte Wurzelrinde von Berberis vulgaris mit heissem Wasser und behandelt den durch Eindampfen erhaltenen Syrup mit Alkohol. Durch Eindunsten der weingeistigen Lösung gewinnt man unreines Berberin, welches durch Ueberführen in das schwefelsaure Salz und Umkrystallisiren desselben zu reinigen ist. Das Berberin wird aus der verdünnten Lösung seines Salzes durch Barytwasser frei gemacht und dem eingedampften Filtrat durch Alkohol entzogen.

Die so gewonnene Base krystallisirt mit Wasser (5 Molecülen?) in feinen, gelben Nadeln, welche sich ziemlich schwer in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in den kochenden Flüssigkeiten lösen, ohne denselben alkalische Reaction zu ertheilen. Bei 120° schmilzt das Berberin zu einem Harze. Seine basischen Eigenschaften sind nur schwach, jedoch vereinigt es sich mit Säuren zu gut charakterisirten Salzen, welche neutral reagiren und bitter schmecken.

Salzsaures Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4HCl + 2H_2O$, krystallisirt in zarten goldgelben Nadeln, bildet mit einer Reihe von Chloriden (von Gold, Platin, Quecksilber etc.) Doppelsalze, welche meistens in gelben Nadeln anschiessen. Das salpetersaure Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 . HONO_2$, wird in hellgelben Nadeln, das saure schwefelsaure Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4H_2SO_4$, in feinen rothgelben Krystallen erhalten. Die Verbindung des jodwasserstoffsauren Berberins mit 1 Molecül Jod,

$$C_{20}H_{17}NO_4HJ . J_2,$$

bildet dunkle metallisch-glänzende dichroïtische Blättchen.

Durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs [1]) (aus Zink und Schwefelsäure) auf Berberin entsteht das schwefelsaure Salz einer wasserstoffreicheren Base, des Hydroberberins, welches letztere durch Ammoniak aus der Lösung gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt wird; es bildet farblose monokline Krystalle und ist nach der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt, ist also aus dem Berberin durch Auf-

[1]) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. **115**, 45; **122**, 256.

nahme von 4 Atomen Wasserstoff entstanden. Durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, wässeriges Brom, geht das Hydroberberin wieder in Berberin über. — Auch Natriumamalgam bewirkt die Umwandlung des letzteren in die Hydrobase. Während Hydroberberin sich mit Jodäthyl zu dem Jodür einer äthylirten Base vereinigt, entsteht durch Erhitzen von Berberin mit Jodäthyl jodwasserstoffsaures Berberin.

Anhang zu Berberin.

Oxyacanthin, $C_{32}H_{46}N_2O_{11}$.

Diese Base, deren Zusammensetzung noch höchst zweifelhaft ist, findet sich neben Berberin in der Berberis vulgaris, scheint jedoch in reinem Zustande noch nicht untersucht worden zu sein. Sie wird durch Fällen aus den Lösungen ihrer Salze mittelst kohlensaurer Alkalien als weisses amorphes Pulver erhalten, welches in Wasser unlöslich ist, in Alkohol und Aether sich löst und aus diesen in feinen farblosen Prismen krystallisirt. Seine Salze werden als meist krystallisirbar und in Wasser, sowie in Weingeist löslich beschrieben.

Hydrastin [1]) ist eine krystallisirende Base genannt worden, welche neben Berberin in der Wurzelrinde von *Hydrastis canadensis* vorkommt und nach der Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ zusammengesetzt ist. Das Hydrastin, welches in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, krystallisirt aus Weingeist in glänzenden, vierseitigen Prismen und bildet mit Säuren schlecht krystallisirende Salze.

Alkaloïde der Strychnos-Arten: Strychnin und Brucin.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Das Strychnin kommt in den Brechnüssen (den Früchten von *Strychnos nux vomica*) und den Ignatiusbohnen (von *Strychnos Ignatii*) neben Brucin vor; in dem japanischen Pfeilgifte, welches aus der Wurzelrinde von *Strychnos Tieuté* gewonnen wird, ist fast nur Strychnin enthalten. Beide Basen wirken furchtbar giftig, Starrkrampf erregend (1 mg genügt, um einen Hund zu tödten).

Das Strychnin krystallisirt in kleinen, weissen vierseitigen Säulen, ist in Wasser kaum, in absolutem Alkohol und Aether gar nicht löslich, dagegen löst es sich ziemlich reichlich in heissem, verdünntem Weingeist,

[1]) Perrins, Jahresber. der Chem. 1862, 381.

in Benzol, Chloroform mit alkalischer Reaction. Das Strychnin wirkt in hohem Grade fäulnisswidrig und kann, da es selbst der Fäulniss widersteht, in Stoffen nachgewiesen werden, welche schon lange in Fäulniss übergegangen sind, ein Umstand, welcher für den gerichtlichen Nachweis des Strychnins wichtig ist.

Zur Gewinnung des Strychnins schüttelt man geraspelte Brechnüsse mehrere Male längere Zeit mit 40procentigem Alkohol bei gelinder Wärme; die stark eingedampften Auszüge werden mit einer geringen Menge essigsauren Bleies zur Entfernung von Farbstoffen etc. versetzt, und nach dem Filtriren mit etwa $^1/_{50}$ des Gewichts der angewandten Nüsse gebrannter Magnesia vermengt. Der Niederschlag wird mit kochendem 80procentigem Alkohol ausgezogen, sodann der Rückstand der weingeistigen Lösung mit 40procentigem Alhohol in der Kälte digerirt, welcher Brucin löst, während Strychnin zurückbleibt. Dasselbe wird endlich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. — Bei der ähnlichen Darstellungsweise des Strychnins aus Ignatiusbohnen müssen dieselben vor der Behandlung mit Alkohol mittelst Aethers von Fett befreit werden. — Die beiden Basen lassen sich auch mit Hülfe der verschiedenen Löslichkeit ihrer salpetersauren Salze trennen; das Strychninsalz krystallisirt zuerst aus.

Die Strychninsalze sind wegen ihrer grösseren Löslichkeit noch giftiger, als das Strychnin selbst; sie krystallisiren meistens. Aus ihren Lösungen wird die Base durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien pulverig gefällt; der Niederschlag geht bald in Nadeln über. — Das Strychnin fungirt vorzugsweise als einsäurige Base. Salzsaures Strychnin, $(C_{21}H_{22}N_2O_2HCl)_2 + 3H_2O$, krystallisirt in Nadeln und bildet mit Quecksilber-, Zink-, Cadmium-, Gold- und Platinchlorid schön krystallisirende Doppelsalze. Das schwefelsaure Strychnin, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$ (?), bildet Würfel; durch Zusatz von Schwefelsäure gewinnt man das in dünnen Nadeln anschiessende saure Salz, $C_{21}H_{22}N_2O_2H_2SO_4$.

Das jodwasserstoffsaure Strychnin bildet glasglänzende, vierseitige Nadeln; eine Verbindung desselben mit einem Molecül Jod, $C_{21}H_{22}N_2O_2HJ . J_2$, entsteht durch Fällen von salpetersaurem Strychnin mit einer Lösung von Jod in Jodkalium; wie alle Polyjodide ist auch dieses durch Dichroïsmus ausgezeichnet. — Das salpetersaure Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2NO_2OH$, wird in langen seideglänzenden Nadelbüscheln erhalten, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Strychnin bilden sich Monosubstitutionsproducte, welche nicht näher untersucht sind. In kalter englischer Schwefelsäure löst sich Strychnin ohne Zersetzung; durch in diese Lösung gebrachte Oxydationsmittel entstehen charakteristische Färbungen, welche zum Nachweis kleiner Mengen der Base dienen können. Durch dichromsaures Kali färbt sich die Lösung schön violett, durch Ferridcyankalium dunkelviolett, durch Braunstein zuerst purpurn, dann später

dunkelroth. — Durch Erhitzen wässeriger Lösungen von schwefelsaurem Strychnin und salpetrigsaurem Kali entstehen nach Schützenberger[1]) Oxy- und Dioxystrychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_3 + 3H_2O$ und $C_{21}H_{22}N_2O_4 + 3H_2O$, gut krystallisirende Verbindungen.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von Schwefelwasserstoff[2]) zu Strychnin in alkoholischer Lösung; wirkt derselbe bei gleichzeitigem Luftzutritt ein, so scheiden sich orangerothe Nadeln ab, welche in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die entstandene Verbindung hat die Zusammensetzung $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 . H_2S_6$, ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 + 6\,H_2S + 5\,O = 5\,H_2O + (C_{21}H_{22}N_2O_2)_2\,.\,H_2S_6.$$

Durch Säuren wird dieselbe unter Bildung des betreffenden Strychninsalzes und Abscheidung eines unbeständigen, schwefelreichen Oeles zersetzt. Das Verhalten dieser Strychninverbindung zu einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure hat die obige Zusammensetzung bestätigt, man erhält einen Niederschlag, welcher auf 2 Atome Arsen 18 Atome Schwefel enthält, dessen Bildung durch folgende abgekürzte Gleichung erläutert wird:

$$3\,H_2S_6 + As_2O_3 = As_2S_{18} + 3\,H_2O.$$

Die Strychninverbindung kann als ein, den Superjodiden analog zusammengesetztes Polysulfid, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2S_2 . S_4$, betrachtet werden, entsprechend dem Jodid, $C_{21}H_{22}N_2O_2HJ . J_2$ (s. vor. S.).

Das Verhalten des Strychnins zu Jodmethyl[3]) beweist, dass die Base eine tertiäre ist; durch directe Vereinigung gleicher Molecüle entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur das Methylstrychninjodür, $C_{21}H_{22}CH_3N_2O_2J$, welches in Lösung durch Silberoxyd zersetzt, in eine starke Ammoniumbase, $C_{21}H_{22}CH_3N_2O_2OH$, übergeht; dieselbe krystallisirt mit Wasser in wohlausgebildeten, regulären Formen, ist in Wasser leicht löslich und kaum giftig; ihre meist schön krystallisirenden Salze wirken zum Theil lähmend, dem Curare ähnlich, also denen des Strychnins entgegengesetzt. Das salzsaure Methylstrychnin, richtiger Methylstrychnoniumchlorür, $C_{21}H_{22}CH_3N_2O_2Cl$, bildet schöne Prismen, mit Quecksilber-, Gold-, Platinchlorid krystallisirende Doppelsalze.

Ganz analog dem Jodmethyl verhält sich Jodäthyl[4]) gegen Strychnin. Die durch Silberoxyd freigemachte Base, Aethylstrychninhydrat, $C_{21}H_{22}C_2H_5N_2O_2OH + 2H_2O$, ist krystallinisch, jedoch leichter zersetzbar, als die entsprechende Methylverbindung. Ihr Jodür wird durch Vereinigung von Strychnin mit Jodäthyl in glänzenden Säulen gewonnen. Die übrigen Salze krystallisiren ebenfalls. — Amylstrychninverbindungen

[1]) Journ. pr. Chem. 75, 122. [2]) E. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. 180, 287, u. A. W. Hofmann, Berl. chem. Gesellsch. 1, 80; 10, 1087. [3]) Stahlschmidt, Jahresber. d. Chem. 1859, 395. [4]) How, Jahresber. d. Chem. 1854, 516. Ann. Chem. Pharm. 92, 338.

sind durch Einwirkung von Chloramyl auf Strychnin dargestellt worden. — Beim Erhitzen von Strychnin mit Aethylenbromid entstehen, durch Vereinigung beider, verschiedene Bromüre; das eine derselben entspricht den unter ähnlichen Bedingungen gebildeten Bromäthylammoniumverbindungen Hofmann's (s. S. 44).

Als tertiäre Base, analog dem Triäthylamin, vereinigt sich Strychnin mit salzsaurem Aethylenoxyd [1]) zu Strychninoxäthylchlorid, $C_{23}H_{27}N_2O_3Cl + H_2O$, ebenso mit Monochloressigsäure, mit Acetylchlorid, mit Chloraceton etc. zu Chlorüren von Basen.

Brucin [2]), $C_{23}H_{26}N_2O_4$.

Diese Base, welche das Strychnin in der Regel begleitet, wird bei der Darstellung desselben aus Brechnüssen gewonnen; die weingeistige Lösung (vergl. S. 675), welche ausser Farbstoffen Brucin enthält, wird mit Schwefelsäure angesäuert, sodann das anschiessende Salz nach dem Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle in wässeriger Lösung durch Ammoniak gefällt; die ausgeschiedene und die aus dem Filtrate durch Eindampfen noch zu gewinnende Base reinigt man durch Umkrystallisiren aus siedendem 80procentigem Alkohol.

Aus wasserhaltigem Weingeist wird das Brucin in glänzenden, schiefen, vierseitigen Säulen oder in Blättchen gewonnen; dieselben enthalten 4 Molecüle Krystallwasser: $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. Das wasserhaltige Brucin löst sich in etwa 300 Thln. kaltem Wasser, das entwässerte viel schwerer, beide lösen sich leicht in Alkohol, kaum in Aether. Die Base schmeckt intensiv bitter, wirkt jedoch weniger giftig, als Strychnin. Sie besitzt auch schwächere basische Eigenschaften, als Strychnin, Morphin etc., indem diese Alkaloïde das Brucin aus seinen Salzen abscheiden.

Das salzsaure Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4HCl$, bildet luftbeständige, vierseitige Nadeln; die mit Quecksilber- und Platinchlorid entstehenden Doppelverbindungen sind krystallinisch; das Goldchloriddoppelsalz zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit aus.

Salpetersaures Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4NO_2OH$, krystallisirt in grossen, vierseitigen Säulen. Mit Schwefelsäure bildet Brucin ein neutrales und ein saures Salz, welche beide gut krystallisiren.

Das jodwasserstoffsaure Brucin und seine Verbindung mit einem Molecül Jod sind den entsprechend zusammengesetzten Salzen des Strychnins sehr ähnlich.

Durch Einwirkung von Brom auf Brucin in verdünnter alkoholischer Lösung entsteht Monobrombrucin. — Wird Brucin mit starker Salpetersäure digerirt, so färbt es sich schön roth. Beim

[1]) Messel, Ann. Chem. Pharm. 157, 7. [2]) Von Pelletier u. Caventou 1819 entdeckt.

Erwärmen der Lösung vollzieht sich unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure, welchen Gasen der Dampf von salpetrigsaurem Methyläther beigemengt ist, eine complicirte Reaction [1]). Im Rückstande befindet sich eine stickstoffreiche Substanz, Kakotelin genannt, neben Oxalsäure. Von letzterer rührt die Kohlensäure als secundäres Product her. Die Einwirkung der Salpetersäure kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden:

$$C_{23}H_{26}N_2O_4 + 5\,NO_2OH = \underbrace{C_{20}H_{22}N_4O_9}_{\text{Kakotelin}} + CH_3ONO$$

$$+ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 2\,NO + 2\,H_2O.$$

Das Kakotelin ist wahrscheinlich ein Dinitroderivat einer noch unbekannten Base: $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5$; es zeigt schwach basische, jedoch auch saure Eigenschaften.

Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure [2]) auf Brucin soll dieses unter Austritt von Kohlensäure und Wasser in Strychnin übergehen:

$$C_{23}H_{26}N_2O_4 + O_4 = C_{21}H_{22}N_2O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Bestätigt sich diese Reaction, so liegt der Gedanke nahe, dass Brucin als Dioxymethylstrychnin, $C_{21}H_{20}(OCH_3)_2N_2O_2$, zu betrachten sei, eine Auffassung, welche durch die Thatsache gestützt wird, dass beim Behandeln des Brucins mit Braunstein und Schwefelsäure [3]) dasselbe unter Abspaltung von Methylalkohol zersetzt wird.

Schwefelwasserstoff [4]) bewirkt in einer alkoholischen Lösung des Brucins bei gleichzeitigem Luftzutritt die Bildung von Polysulfiden, welche der auf gleiche Weise gewonnenen Strychninverbindung (S. 676) ähnlich sind. Je nach der Concentration der Lösung des Brucins entstehen zwei Körper: der eine, von der Zusammensetzung

$$(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3 \,.\, H_2S_6 + 6\,H_2O,$$

bildet gelbe unlösliche, bei 125° schmelzende Nadeln, der andere, $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3 \,.\, (H_2S_6)_2$, rubinrothe Krystalle.

Jodmethyl [5]) und Jodäthyl [6]) verhalten sich zu Brucin ganz analog, wie zu Strychnin; die Salze des Methylbrucinammoniums sind sämmtlich gut krystallisirt gewonnen, jedoch ist die freie Base ziemlich unbeständig. Auch in ihren giftigen Eigenschaften stehen die Salze der methylirten Base denen des Brucins nach (vergl. bei Strychnin S. 676). Endlich entstehen durch Vereinigung von Brucin mit Aethylenbromid Salze, welche den entsprechenden Strychninverbindungen sehr ähnlich sind.

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. 91, 76. [2]) Sonnenschein, Berl. chem. Gesellsch. 8, 213. [3]) Baumert u. Merck, Ann. Chem. Pharm, 70, 337. [4]) E. Schmidt, daselbst 180, 296, u. Berl. chem. Gesellsch. 10, 1288. [5]) Stahlschmidt, Jahresber. d. Chem. 1859, 398. [6]) Gunning, daselbst 1856, 546.

Igasurin ist ein Alkaloïd genannt, welches neben Strychnin und Brucin in der Brechnuss vorkommt, dessen Zusammensetzung jedoch nicht sicher festgestellt ist.

Aconitin.

Zusammensetzung: $\begin{cases} C_{30}H_{47}NO_7 \text{ nach v. Planta}^{1)}, \\ C_{27}H_{40}NO_{10} \text{ nach Duquesnel}^{2)}. \end{cases}$

Das Aconitin ist neben Aconitsäure in dem Kraut, den Samen und den Wurzeln von *Aconitum Napellus*, sowie auch von anderen Aconitumarten enthalten. Man kann dasselbe auf gleiche Weise wie Atropin (s. S. 671) darstellen; oder man zieht das getrocknete Kraut mit Alkohol aus, fügt zum Extract Kalkmilch, dampft das Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Entfernung des Gypses zur Trockne und fällt die wässerige Lösung des Rückstandes mit kohlensaurem Kali. Durch Ueberführen des noch unreinen Aconitins in sein schwefelsaures Salz und Fällen mit Ammoniak wird die Base rein erhalten. Auf diese Weise dargestellt ist das Aconitin ein leichtes, weisses, amorphes Pulver, jedoch kann es aus Alkohol, besser aus Aether nach Zusatz von Petroleumäther, in rhombischen Tafeln gewonnen werden. Es ist in Wasser ziemlich schwer (in 150 Thln.), leicht in Alkohol, Chloroform, auch Aether löslich, besitzt einen stark bitteren Geschmack, alkalische Reaction und höchst giftige Wirkungen.

Seine Salze sind wenig charakterisirt; das salzsaure Aconitin enthält 2 Molecüle Chlorwasserstoff und bildet mit Goldchlorid ein in Salzsäure unlösliches, amorphes Doppelsalz.

Aus Aconitumarten sind noch mehrere, dem Aconitin ähnliche Alkaloïde dargestellt worden, jedoch ist von einigen nicht einmal die Zusammensetzung ermittelt. Das Napellin (Hübschmann) oder Pseudoaconitin (Flückiger) kommt ebenfalls in den Wurzeln von *Acon. Napellus* vor, krystallisirt leicht in Prismen, ist in Wasser gar nicht, wenig in Alkohol und Aether löslich und wirkt noch giftiger, als das Aconitin. — Neben beiden Basen findet sich noch eine dritte, das Aconellin[3]), welches dem Narcotin sehr ähnlich (vielleicht mit ihm identisch?) ist.

Endlich sind aus dem gelbblühenden Eisenhut zwei Alkaloïde dargestellt, das Acolyktin und Lykoctonin[4]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 74, 245. [2]) Jahresber. d. Chem. 1872, 759. [3]) Smith, Jahresber. d. Chem. 1864, 448. [4]) Hübschmann, daselbst 1866, 483.

Alkaloïde der Veratrumarten: Veratrin und Jervin.

Veratrin, $C_{32}H_{52}N_2O_8$.

Das Veratrin[1]) ist ein Bestandtheil der Sabadillsamen und der Wurzeln von *Veratrum album* (Niesswurz). Zur Darstellung aus ersteren zieht man diese mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, fällt die Lösung mit Ammoniak und krystallisirt den Niederschlag aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um. Das noch rohe Veratrin wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst; durch tropfenweise zugesetzte Salpetersäure wird ein Harz ausgefällt; das Filtrat liefert durch Kali einen Niederschlag, welcher erst mit Wasser, dann mit Aether gewaschen wird. Von letzterem wird das reine Veratrin gelöst.

Dasselbe wird in der Regel als weisses Pulver gewonnen, zuweilen erhält man es in Prismen, welche wahrscheinlich Wasser enthalten. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmeckt sehr scharf, wirkt giftig; Spuren von Veratrin auf die Nasenschleimhäute gebracht, verursachen heftiges Niesen. — Die Veratrinsalze krystallisiren nur zum Theil; die Base vereinigt sich sowohl mit 1 als 2 Aequivalenten Säure. Das salzsaure Veratrin, welches selbst nur schwierig krystallisirt, bildet mit Chlorgold ein in gelben, seideglänzenden Nadeln anschiessendes Doppelsalz, $C_{32}H_{52}N_2O_8HCl . AuCl_3$. Das saure schwefelsaure Veratrin, $C_{32}H_{52}N_2O_8H_2SO_4 + H_2O$, bildet zarte Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Die Lösung des Veratrins in concentrirter Salzsäure färbt sich beim Erwärmen intensiv roth oder dunkelviolett; man kann so kleine Mengen der Base nachweisen. Die anfangs gelbe Lösung derselben in englischer Schwefelsäure wird beim Erwärmen kirschroth.

Jervin, $C_{30}H_{46}N_2O_3 + 2H_2O$, kommt in den Wurzeln der weissen Niesswurz neben Veratrin vor. Der aus denselben mit sehr verdünnter Salzsäure bereitete Extract wird mit kohlensaurem Natron gefällt, den Niederschlag löst man in Alkohol. Der Rückstand der weingeistigen Lösung wird mit Schwefelsäure behandelt, wobei das schwer lösliche Salz des Jervins zurück bleibt; aus demselben wird die Base durch Fällen mit kohlensaurem Natron gewonnen.

Dieselbe ist in Wasser kaum löslich, aus Alkohol krystallisirt sie in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 205°; sie bildet mit Säuren meist schwer lösliche, wenig charakterisirte Salze.

[1]) Vergl. Couerbe, Ann. Chem. Pharm. 9, 108; u. Merck, Ann. Chem. Pharm. 95, 200.

Ausser den bisher beschriebenen Alkaloïden sind noch zahlreiche andere aus verschiedenen Pflanzen dargestellt worden; die meisten dieser Basen sind jedoch nur oberflächlich untersucht, von vielen ist nicht einmal die Zusammensetzung bekannt.

Curarin[1]), der wirksame Bestandtheil des Pfeilgiftes, ist eine sauerstofffreie Base von der wahrscheinlichen Zusammensetzung: $C_{10}H_{15}N$; dasselbe krystallisirt in vierseitigen, hygroskopischen Säulen und bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. — Mercurialin[2]) wird eine durch Destillation von Mercurialis-Arten mit Kalk gewonnene, ebenfalls sauerstofffreie Base genannt, welche die höchst unwahrscheinliche Formel CH_5N besitzen soll und demnach mit dem Methylamin isomer wäre. Das Mercurialin ist eine bei 140° siedende, giftige Flüssigkeit. Jedenfalls besitzt die Base ein höheres Moleculargewicht. — Chenopodin[3]), $C_6H_{13}NO_4$, kommt im Safte von *Chenopodium album* vor. Sanguinarin[4]), $C_{17}H_{15}NO_4$, wird durch Extrahiren der *Radix Sanguinariae canadensis* mit Alkohol gewonnen. Chelidonin, $C_{20}H_{19}N_3O_3 + H_2O$, ist in der Wurzel von *Chelidonium majus* enthalten. Buxin[5]), $C_{18}H_{21}NO_3$(?), welches aus Stamm und Wurzeln von *Cissampelos Pareira* erhalten ist, scheint mit den, unter den Namen Pelosin, Bebeerin, Paricin beschriebenen Basen identisch zu sein.

Von anderen Alkaloïden sind noch aufzuführen: Oxycannabin, $C_{20}H_{20}N_2O_7$, Delphinin[6]), $C_{24}H_{35}NO_2$ (aus Stephanskörnern), Emetin[7]), $C_{15}H_{22}NO_2$(?) (aus Ipecacuanhapulver), ferner folgende Alkaloïde von ganz unbestimmter Zusammensetzung: Porphyrin und Chlorogenin (aus einer australischen Rinde), Conessin, syn. Wrightin (aus der Conessirinde), Cytisin und Laburnin (aus Cytisusarten), Fumarin (aus *Fumaria officinalis*), Iso- und Pseudoisopyrin (aus der Wurzel von *Isopyrum thalictroïdes*) u. a. m.

Das aus *Lycium barbarum* dargestellte Lycin ist als identisch mit Betaïn (Oxyneurin s. S. 46) erkannt worden. — Die im Fliegenschwamm enthaltenen Basen[8]), das Muscarin, $C_5H_{13}NO_3$, und das Amanitin, $C_5H_{15}NO_2$, letzteres mit Cholin [S. 45] isomer, stehen jedenfalls dem Betaïn sehr nahe.

[1]) Büchner, Jahresber. d. Chem. 1861, 767. Preyer, Zeitschr. Chem. **8**, 381. [2]) Reichardt, Jahresber. d. Chem. 1863, 457, und Journ. pr. Chem. **104**, 301. [3]) Jahresber. d. Chem. 1867, 528. [4]) Naschold, daselbst 1869, 734. [5]) Flückiger, daselbst 1869, 738; 1870, 820. [6]) Daselbst, 1864, 450. [7]) Lefort, daselbst 1869, 740 und Glenard, Compt. rend. **81**, 100. [8]) Schmiedeberg u. Harnack, Chem. Centralbl. 1875, 629.

Organische Phosphorverbindungen.

Die organischen Abkömmlinge des Phosphors, d. h. Verbindungen, in welchen der Phosphor unmittelbar mit dem Kohlenstoff im Zusammenhange steht, können mit Ausnahme der phosphenyligen Säure, welche als Derivat der phosphorigen Säure anzusehen ist, sämmtlich von dem Phosphorwasserstoff, PH_3, und der dreibasischen Phosphorsäure, $PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$, abgeleitet werden.

Derivate des Phosphorwasserstoffs.

Der Phosphorwasserstoff, welcher, dem Ammoniak ganz unähnlich, sehr schwach basische Eigenschaften zeigt und sich nur mit Jod- und Bromwasserstoff zu höchst unbeständigen Salzen vereinigt, erlangt durch den Eintritt von Kohlenwasserstoffradicalen einen stark basischen Charakter. Die dabei gebildeten Verbindungen sind die sogenannten Phosphine, welche genau den Derivaten des Ammoniaks, den Aminen, entsprechen. Je nachdem eins, zwei oder drei Atome Wasserstoff substituirt werden, entstehen auch hier primäre, secundäre und tertiäre Basen, von denen letztere durch nochmalige Aufnahme von Halogenderivaten der Alkoholradicale Salze von Phosphoniumbasen bilden, welche durch Silberoxyd in die entsprechenden Oxydhydrate übergeführt werden können. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Analogie zwischen diesen Phosphorbasen und den Stickstoffverbindungen.

$\underbrace{NH_3}$	$\underbrace{PH_3}$
Ammoniak	Phosphorwasserstoff
$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N}$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}P}$
Methylamin	Methylphosphin

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_3\\ H\end{array}\right\}N}_{\text{Dimethylamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_3\\ H\end{array}\right\}P}_{\text{Dimethylphosphin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{array}\right\}N}_{\text{Trimethylamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{array}\right\}P}_{\text{Trimethylphosphin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{array}\right\}NJ}_{\text{Tetramethylammoniumjodid}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{array}\right\}PJ}_{\text{Tetramethylphosphoniumjodid}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ H\end{array}\right\}NOH}_{\text{Tetramethylammonium-oxydhydrat}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{array}\right\}POH}_{\text{Tetramethylphosphonium-oxydhydrat.}}$$

Am besten untersucht sind die Phosphine der Alkoholradicale $C_n H_{2n+1}$, deren primäre und secundäre Glieder zuerst von A. W. Hofmann dargestellt wurden, und zwar durch Erhitzen der Jodide von Alkoholradicalen und Jodphosphonium auf 150° bei Gegenwart von Zinkoxyd, wobei ein Gemenge der primären und secundären Basen in Verbindung mit Jodwasserstoff und Jodzink entsteht, z. B.:

$$2\,PH_4J + 2\,CH_3J + ZnO = 2\,PCH_3H_3J + ZnJ_2 + H_2O$$

$$PH_4J + 2\,CH_3J + ZnO = P(CH_3)_2H_2J + ZnJ_2 + H_2O.$$

Durch Behandlung dieses Productes mit Wasser wird nur das Salz der primären Base unter Entbindung des Monophosphins zersetzt:

$$PH_3CH_3J + H_2O = PCH_3H_2 + JH + H_2O,$$

während aus dem unzersetzt gebliebenem Salz durch Kochen mit Natronlauge die freie secundäre Base erhalten wird:

$$P(CH_3)_2H_2J + KOH = P(CH_3)_2H + JK + H_2O.$$

Die tertiären Phosphine gehören zu den am frühesten bekannten organischen Phosphorderivaten; das Trimethylphosphin wurde bereits im Jahre 1846 von Cahours durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphorcalcium dargestellt, und zwar neben verschiedenen anderen Phosphorderivaten, unter denen sich auch der selbstentzündliche, dem Kakodyl entsprechende Dimethylphosphor, $P_2(CH_3)_4$, befand. A. W. Hofmann und A. Cahours, welche im Jahre 1855 die Arbeiten von Thénard wieder aufnahmen, erhielten durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphor-

natrium ebenfalls Trimethylphosphin, Dimethylphosphor nebst Tetramethylphosphoniumjodid, und fanden zugleich eine Methode zur leichteren Darstellung der tertiären Phosphine auf, welche auf der Behandlung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale mit Dreifach-Chlorphosphor beruht:

$$2\,PCl_3 + 3\,(CH_3)_2Zn = 2\,P(CH_3)_3 + 3\,ZnCl_2.$$

Die tertiären Phosphine entstehen ausserdem allgemein durch Einwirkung von Alkoholjodiden auf Phosphorwasserstoff und durch Erhitzen der Alkohole oder ihrer Jodverbindungen mit Jodphosphonium, wobei zugleich Phosphoniumbasen gebildet werden, wie folgende Gleichungen zeigen:

I.

$$PH_3 + 3\,CH_3J = P(CH_3)_3JH + 2\,HJ.$$
$$P(CH_3)_3 + CH_3J = P(CH_3)_4J.$$

II.

$$PH_4J + 3\,(CH_3J) = P(CH_3)_3JH + 3\,HJ.$$

Von den Phosphinen mit aromatischen Radicalen existiren nur sehr wenige. Mit Ausnahme des Mono- und Dibenzylphosphins, welche analog den Phosphinen der Fettsäurereihe durch Erhitzen von Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zinkoxyd gebildet werden, ist nur das Phenylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}P$, bekannt. Dasselbe kann nicht direct dargestellt werden, sondern ist nur aus dem entsprechenden Phosphenyljodür, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\J_2\end{matrix}\right\}P$, durch nascirenden Wasserstoff erhalten worden:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\J_2\end{matrix}\right\}P + 4\,H = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}P + 2\,JH.$$

Ausser den Monophosphinen sind auch Di- und Triphosphoniumverbindungen und solche Basen, welche Phosphor und Stickstoff zugleich enthalten, bekannt.

Phosphorverbindungen, welche den so zahlreich existirenden Amiden entsprechen, und welche man Phosphide nennen könnte, sind sehr wenig untersucht; ausser einigen phosphorhaltigen Harnstoffabkömmlingen sind nur die Phosphide der Mono- und Trichloressigsäure dargestellt worden.

Monophosphine und Phosphoniumverbindungen.

Methylphosphin.

Zusammensetzung: $CH_5P = \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\} P$.

Eigenschaften. Das Methylphosphin[1]) ist ein farbloses, durchsichtiges Gas von furchtbarem Geruch. Es lässt sich durch Abkühlung und Druck zu einer farblosen, auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit verdichten, welche unter einem Druck von 0,7585 m bei —14⁰ siedet. Das Volumgewicht wurde zu 24,35 (berechnet 24) gefunden. Die Base ist in Wasser so gut wie unlöslich; ist das Wasser lufthaltig, so verschwindet ein kleiner Theil durch Bildung von löslichen Oxydationsproducten. In Alkohol ist sie schon bei mittlerer Temperatur ziemlich löslich; bei 0⁰ absorbirt 1 Vol. Alkohol von 95 Proc. 20 Vol. derselben. Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Mengen; bei 0⁰ lösen sich jedoch 70 Vol. Methylphosphingas in 1 Vol. Aether auf.

Das Methylphosphin kann in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden, oder man leitet das Gas in concentrirte Jodwasserstoffsäure, oder auch in stark abgekühlten Aether und hebt es in dieser Form auf.

Darstellung. Durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Jodmethyl bei Gegenwart von Zinkoxyd entsteht ein Gemenge von Doppelsalzen des Zinkjodids mit jodwasserstoffsaurem Monomethylphosphin und Dimethylphosphin, wie bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde. Wird dieses Salzgemenge mit Wasser behandelt, so zersetzt sich nur das jodwasserstoffsaure Monomethylphosphin-Jodzink, unter Bildung der freien Base, während das andere Salz unzersetzt bleibt.

Zur Darstellung dieser Salze wird ein Gemenge von 2 Mol. Jodphosphonium, 2 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Zinkoxyd (Zinkweiss des Handels) im geschlossenen Glasrohr erhitzt. Man bringt zunächst das Jodphosphonium in die Digestionsröhre, schichtet das Zinkoxyd so fest darüber, dass das zuletzt zugegebene Jodmethyl, welches bei Gegenwart von Zinkoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig auf Jodphosphonium einwirkt, nur langsam durchsickern kann, und gewinnt so hinreichende Zeit, die Röhre zuzuschmelzen. Die Röhre, welche bei 100 bis 150 cbcm Inhalt höchstens 70 bis 80 g enthalten darf, wird zur innigen Mischung der Substanzen tüchtig geschüttelt und 6 bis 8 Stunden auf 100⁰ erhitzt[2]).

Von dem festen, krystallinischen Reactionsproduct, welches mit einem umgebogenen Drahte aus der Röhre gezogen werden kann, giebt man un-

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 605. [2]) A. W. Hofmann, daselbst 6, 293.

gefähr 500 g in einen Ballon, welcher folgendermaassen eingerichtet ist. Der dreifach durchbohrte Kork desselben trägt in der mittleren Oeffnung ein Tropfrohr mit Hahn und Kugelaufsatz. Durch die zweite Oeffnung tritt ein Strom von trocknem Wasserstoff ein, mittelst der dritten steht der Ballon in Verbindung zunächst mit einer leeren Flasche zur Aufnahme überdestillirenden Wassers, dann mit einer Kalk enthaltenden Trockenröhre, endlich mit einer Spirale, welche durch Eis und Chlorcalcium auf — 25° abgekühlt ist, und deren unteres Ende in den Tubulus eines Kolbens einmündet, welcher in eine ähnliche Kältemischung taucht. Die Röhre des Siedekolbens ist andererseits mit einem Cylinder verbunden, welcher eine Quecksilbersäule von 6 cm Höhe enthält, dann folgt noch eine leere Flasche und endlich eine Flasche mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt ist, lässt man aus dem Tropfrohr Wasser zu dem Reactionsproduct fliessen, worauf zuerst etwas Phosphorwasserstoff entweicht, dann aber reines Methylphosphin sich entwickelt, welches in dem Kolben verdichtet wird. Sobald neu zufliessendes Wasser kein Gas mehr entwickelt, erhitzt man, zur Austreibung der letzten Spuren des Methylphosphins, bis zur vollständigen Lösung der Krystallmasse. Die in dem Kolben zurückbleibende Masse ist das Doppelsalz von jodwasserstoffsaurem Dimethylphosphin mit Jodzink, welches zur Darstellung von Dimethylphosphin dient.

Das Methylphosphin [1]) bildet sich ebenfalls beim Erhitzen von Jodphosphonium, Zinkoxyd und Chloroform, indem letzteres zuerst zu Chlormethyl reducirt wird.

Umwandlungen. Das Methylphosphin bildet an der Luft weisse Nebel, dadurch dass unter dem Einflusse des Sauerstoffs Oxydationsproducte entstehen. Bei gelinder Erwärmung entzündet es sich an der Luft; ein Glasstab, welcher bis zur kaum sichtbaren Rothgluth erhitzt ist, reicht zur Entzündung hin. In Berührung mit Chlor, Brom und Salpetersäure verbrennt es mit lebhafter Flamme; durch letzteres Oxydationsmittel entsteht Methylphosphinsäure. Mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlensäureäther entstehen noch nicht untersuchte Verbindungen. Mit Säuren bildet das Methylphosphin Salze, welche sämmtlich durch Wasser zersetzt werden und welche Pflanzenfarben bleichen.

Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\} PCl$, setzt sich beim Zusammenleiten von trocknem Salzsäuregas und Methylphosphin in schönen, wohl ausgebildeten vierseitigen Blättchen ab, welche selbst mit den Aetherdämpfen flüchtig sind. Beim Einleiten von Methylphosphin in Salzsäure wird das Gas absorbirt, aber es scheiden sich keine Krystalle ab. Die Lösung des salzsauren Salzes in concentrirter Chlorwasserstoffsäure giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes, orangerothes Doppelsalz.

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 302.

Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}PJ$, scheidet sich beim Einleiten von Methylphosphin in möglichst concentrirte Jodwasserstoffsäure in massigen Krystallen aus; es wird ebenfalls durch Zusatz von Aether zu einer Lösung des Gases in weniger concentrirter Jodwasserstoffsäure in irisirenden Blättchen abgeschieden. Das Salz lässt sich durch Waschen mit Aether, Pressen und Sublimation in einem trocknen Wasserstoffstrom leicht rein gewinnen. Das schwefligsaure Salz ist eine weisse krystallinische Masse.

Dimethylphosphin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}P$.

Das Dimethylphosphin [1]) ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche bei 25° siedet. Es ist leichter als Wasser und in demselben unlöslich. Mit Luft in Berührung gebracht, entzündet es sich augenblicklich und verbrennt mit leuchtender Flamme.

Zu seiner Darstellung wird die Doppelverbindung von jodwasserstoffsaurem Dimethylphosphin mit Jodzink, deren Gewinnung bereits beschrieben wurde, mit Natronlauge zersetzt. Man benutzt hierzu den bei dem Methylphosphin beschriebenen Apparat, dessen Condensationsvorrichtung jedoch, da das Dimethylphosphin bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, nicht mit einer Kältemischung, sondern mit Eiswasser abzukühlen ist. Die Base scheidet sich beim Einfliessen der Natronlauge als leichtere Schicht auf der Flüssigkeit, in welcher das gefällte Zinkoxyd suspendirt ist, ab, sobald die Flüssigkeit die Temperatur des siedenden Wassers angenommen hat, ist alles Dimethylphosphin übergegangen.

Wegen ausserordentlich leichter Oxydirbarkeit wird das Arbeiten mit dem Dimethylphosphin sehr erschwert; enthält die Wasserstoffatmosphäre, in welcher es dargestellt war, nur noch Spuren von Luft, so entstehen weisse Nebel, und nicht selten erfolgen, auch bei der grössten Sorgfalt, heftige und nicht ungefährliche Explosionen.

Das Dimethylphosphin verbindet sich mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff zu Verbindungen, welche noch nicht näher untersucht sind. Durch Salpetersäure wird es in Dimethylphosphinsäure übergeführt. Die Salze sind sämmtlich sehr leicht löslich; die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz.

Trimethylphosphin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}P$.

Das Trimethylphosphin ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von widrigem Ge-

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 605.

ruch. Es schwimmt auf Wasser, in welchem es unlöslich ist, siedet bei 40 bis 42°, raucht an der Luft und entzündet sich leicht.

Die Base entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl [1]) auf Phosphornatrium und zwar neben Phosphordimethyl, $P_2(CH_3)_4$, und Tetramethylphosphoniumjodid, $P(CH_3)_4J$; durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphorzink [2]) und Phosphorwasserstoff [3]), in letzterem Falle ebenfalls neben Tetramethylphosphoniumjodid; durch Erhitzen von 1 Thl. Schwefelkohlenstoff [4]) mit 3 Thln. Jodphosphonium auf 140° neben Schwefelwasserstoff und einem, Schwefel, Jod und Phosphor enthaltenden Product, endlich durch Einwirkung von Zinkmethyl [5]) auf Dreifach-Chlorphosphor und von Jodphosphonium [6]) auf Methylalkohol. Letztere beiden Reactionen, welche ausschliesslich zur Darstellung der Base dienen, werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$3\,Zn(CH_3)_2 + 2\,PCl_3 = 2\,P(CH_3)_3 . 3\,ZnCl_2.$$

$$3\,(CH_3OH) + H_4PJ = P(CH_3)_3HJ + 3\,H_2O.$$

Um das Trimethylphosphin aus Zinkmethyl und Dreifach-Chlorphosphor darzustellen, benutzt man das beim Triäthylphosphin beschriebene Verfahren (S. 691), indem man nur Sorge trägt, mit Eis, statt mit Wasser zu kühlen. Zur Darstellung der Base aus Jodphosphonium und Methylalkohol lässt man 5 Mol. Methylalkohol auf 2 Mol. Jodphosphonium einwirken. Es entsteht bei Anwendung dieser Verhältnisse nur die tertiäre Base, allerdings neben viel Phosphorwasserstoff, welcher von secundären Zersetzungen herrührt, während die Bildung von Tetramethylphosphoniumjodid vollständig ausgeschlossen bleibt. Man bringt das Jodphosphonium, etwa 10 g, in ein starkes Glasrohr, in letzteres ein enges Glasrohr mit der entsprechenden Menge Methylalkohol, schmilzt das erste Rohr zu und erhitzt in horizontaler Lage mehrere Stunden auf 180°. Das Reactionsproduct wird mit Natronlauge zersetzt und die Base durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt.

Mit Sauerstoff, Schwefel, Selen, Chlor, Brom und Jod liefert das Trimethylphosphin wohlcharakterisirte Verbindungen. Die Schwefelverbindung krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in dicken, wohl ausgebildeten Prismen, welche bei 115° schmelzen. Die Selenverbindung, ebenfalls sehr schön krystallisirend, schmilzt bei 84°. Mit Schwefelkohlenstoff vereinigt sich das Trimethylphosphin zu einer schön krystallisirenden rothen Verbindung $(CH_3)_3P . CS_2$, welche sehr leicht in Trimethylphosphinsulfid übergeht.

[1]) P. Thénard, Compt. rend. **25**, 892. A. Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **104**, 1. [2]) A. Cahours, Compt. rend. **49**, 87. Jahresber. d. Chem. 1859, 430. [3]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. **4**, 372. Drechsel u. Finkelstein, ibid. **4**, 351. [4]) Drechsel, Journ. pr. Chem. **10**, 180. [5]) A. Cahours und A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **104**, 29. [6]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. **4**, 205, 372.

Phosphoniumverbindungen des Trimethylphosphins.

Tetramethylphosphoniumjodür[1]), $(CH_3)_4 . PJ$, durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine ätherische Lösung von Trimethylphosphin, oder von Methylalkohol auf Jodphosphonium dargestellt, wird aus heissem Alkohol in schönen Krystallen erhalten, welche den Silberglanz des sublimirten Naphtalins zeigen und sich an der Luft langsam röthen. Die Lösung giebt mit Silberoxyd eine stark kaustische Lösung des Tetramethylphosphoniumoxydhydrats. Das salzsaure Platindoppelsalz, $[(CH_3)_4PCl)]_2 . PtCl_4$, und das Golddoppelsalz, $[(CH_3)_4PCl]_2 AuCl_3$, krystallisiren beide sehr schön, das erste in Octaëdern, das zweite in goldglänzenden Nadeln. Wird die Lösung des Tetramethylphosphoniumoxydhydrats der Destillation unterworfen, so entweicht zunächst Wasser, und die Base zerfällt dann in Trimethylphosphinoxyd und Sumpfgas:

$$(CH_3)_4POH = (CH_3)_3PO + CH_4.$$

Trimethyläthylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} PJ$, analog der Methylverbindung dargestellt, setzt sich aus siedendem Alkohol in schönen Krystallen ab. Das salzsaure Platindoppelsalz,

$$\left(\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} PCl\right)_2 . PtCl_4,$$

krystallisirt in grossen, wohl ausgebildeten Octaëdern.

Trimethylamylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\} PJ$, bildet sich langsam beim Zusammenbringen der ätherischen Lösungen der beiden Componenten; es ist ausserordentlich löslich in Wasser und wird nur schwer aus absolutem Alkohol in Nadeln erhalten. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\} PCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in prachtvollen, tief orangegelben, sphärisch gruppirten Nadeln.

Aethylphosphin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_2H_7P = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H_2\end{matrix}\right\} P.$$

Das Aethylphosphin[2]) ist eine leicht bewegliche, farblos durchsichtige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Es siedet bei 25^0.

[1]) A. Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **104**, 31. A. W. Hofmann, Berl. Chem. Ges. 4, 205, 372. [2]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 430.

Sein Geruch erinnert an den der Formonitrile, auch erregt der Dampf einen bitteren Geschmack auf der Zunge und in der Tiefe des Schlundes. Es ist leichter als Wasser und unlöslich in demselben. Der Dampf bleicht stark wie Chlor. Das Aethylphosphin wird analog der Methylverbindung durch Erhitzen von 1 Mol. Zinkoxyd, 2 Mol. Jodphosphonium und 2 Mol. Jodäthyl dargestellt; die entstehenden Doppelsalze des jodwasserstoffsauren Mono- und Diäthylphosphins mit Jodzink verhalten sich genau so, wie bei den Methylverbindungen angegeben, und werden mit Hülfe desselben Apparats in die freien Basen übergeführt. Durch Erhitzen von Bromäthylen [1]), Jodphosphonium und Zinkoxyd wird ebenfalls, unter vorhergehender Reduction des Bromäthylens zu Bromäthyl, Aethylphosphin gebildet.

Mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff vereinigt sich die Base zu flüssigen Verbindungen. In Berührung mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure tritt Entzündung ein; letztere Säure bildet Aethylphosphinsäure. Mit concentrirter Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verbindet sich das Aethylphosphin zu Salzen. Die Lösung des salzsauren Salzes liefert mit Platinchlorid ein in carmoisinrothen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, welches frisch bereitet der Chromsäure ähnlich ist. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}PJ$, bildet weisse, vierseitige Tafeln, welche im Wasserstoffstrom schon bei 100° sublimiren. Die Krystalle sind an trockner Luft unveränderlich; in Wasser unter vollständiger, in Alkohol unter theilweiser Zersetzung löslich, in Aether unlöslich. Das Salz löst sich ebenfalls, wenn auch wenig, in concentrirter Jodwasserstoffsäure ohne Zersetzung auf.

Diäthylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}P$.

Das Diäthylphosphin [2]), dessen Darstellung bereits angeführt wurde, ist eine durchsichtige, vollkommen neutrale, stark lichtbrechende Flüssigkeit von penetrantem und haftendem Geruch, welcher jedoch durchaus von dem der Monoverbindung verschieden ist. Es siedet bei 85°, ist leichter als Wasser und unlöslich in demselben. Aus der Luft zieht die Base heftig Sauerstoff an, sodass beim Oeffnen eines Diäthylphosphin enthaltenden Gefässes Entzündung eintreten kann. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Diäthylphosphinsäure. Mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff bildet sie flüssige Verbindungen. Die Salze, welche durch Wasser nicht zersetzt werden, sind mit Ausnahme des jodwasserstoffsauren Salzes schwierig krystallisirt zu erhalten. Das salzsaure Platindoppelsalz krystallisirt in grossen orangegelben, leicht zersetzlichen Prismen.

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 201. [2]) Derselbe, daselbst 4. 430.

$$\text{Triäthylphosphin, } \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} P.$$

Die Base ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht. Sie siedet bei 127,5° (bei 0,744 m Druck), und muss im Wasserstoffstrom destillirt werden, da sie mit der grössten Leichtigkeit Sauerstoff anzieht. Das specifische Gewicht ist = 0,812 bei 15,5°. Sie ist unlöslich in Wasser; löslich in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Der Geruch des Triäthylphosphins ist durchdringend, fast betäubend, jedoch nicht widerwärtig; im verdünnten Zustande hat er die grösste Aehnlichkeit mit dem Geruch der Hyacinthe. Das Triäthylphosphin entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphornatrium [1]), auf Phosphorzink [2]) und auf Phosphorwasserstoff [3]), durch Erhitzen von Zink, Dreifach-Chlorphosphor oder Phosphor mit Jodäthyl auf 150 bis 160°, durch Behandlung von Alkohol [4]) mit Jodphosphonium und durch Einwirkung von Zinkäthyl [5]) auf Dreifach-Chlorphosphor. Zur Darstellung aus Alkohol und Jodphosphonium wird 1 Thl. Alkohol mit 1,5 Thln. Jodphosphonium in der bei der Methylverbindung angegebenen Weise erhitzt, und die Base auf ganz analoge Weise aus dem Reactionsproduct abgeschieden. Die Darstellung aus Zinkäthyl und Dreifach-Chlorphosphor geschieht auf folgende Weise.

Eine tubulirte Retorte mündet in eine Vorlage, die ihrerseits mit einem weiten Glasrohr verbunden ist, welches, in einem Winkel von etwa 70° gebogen, sich wie eine zweite Vorlage verhält. Diese Röhre, deren Ende mit einer dünnen Schicht von Dreifach-Chlorphosphor gesperrt ist, steht mit einem grossen Gefäss in Verbindung, welches durch einen geeigneten Apparat mit trockner Kohlensäure gespeist wird, und ausserdem noch eine dritte Oeffnung enthält, in welche eine Glasröhre eingelassen ist. Sobald durch Kohlensäure sämmtliche Luft aus dem ganzen Apparat verdrängt ist, öffnet man das bis dahin verschlossene Glasrohr im Kohlensäurereservoir, um der fortentwickelnden Kohlensäure einen Ausweg aus dem Apparat zu verschaffen, füllt durch den Tubulus der Retorte eine ätherische Lösung von Zinkäthyl ($^1/_3$ des Retorteninhaltes) in dieselbe ein, und verschliesst den Tubulus mit einem Tropfapparat, welcher Dreifach-Chlorphosphor enthält. Man lässt nun langsam den Chlorphosphor in die Retorte fliessen, wobei eine so starke Erwärmung stattfindet, dass Vorlage und Retorte mit Wasser gekühlt werden müssen. Ein Theil des Products geht in die Vorlage über und was bei

[1]) Berlé, Journ. pr. Chem. 66, 73. [2]) A. Cahours, Compt. rend. 49, 87. [3]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 372. Drechsel u. Finkelstein, ibid. 4, 352. [4]) A. W. Hofmann, ibid. 4, 205, 372. [5]) A. Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 1. A. W. Hofmann, ibid. Suppl. I, 1.

sehr heftiger Reaction nicht zurückgehalten werden kann, wird in dem Knierohr vollständig absorbirt. Sobald ein Nachlassen der Wärmeentwickelung das Ende der Reaction anzeigt, wird der Inhalt des Knierohrs und der Vorlage mit dem in der Retorte befindlichen Product vereinigt, und die obere Flüssigkeitsschicht, ein Gemisch von Aether und überschüssigem Dreifach-Chlorphosphor, von der unteren zähen Masse, welche beim Erkalten meistens erstarrt, abgegossen. Das zähe Product, eine Verbindung der Base mit Chlorzink, wird mit Wasser gemischt, die Retorte mit Wasserstoff gefüllt, die wässerige Mischung durch langsam einfliessende Kalilauge zersetzt, und in einem langsamen Strom von Wasserstoffgas unter guter Abkühlung destillirt. Das Triäthylphosphin, welches mit den Wasserdämpfen übergeht, wird abgehoben, längere Zeit mit festem Aetzkali zusammengestellt und im Wasserstoffstrom rectificirt.

Das Triäthylphosphin oxydirt sich sehr leicht schon an der Luft; bringt man dasselbe mit Sauerstoff zusammen, so entstehen weisse Dämpfe, und häufig tritt Entzündung ein. Wird ein mit Triäthylphosphin getränkter Papierstreifen in eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre getaucht und diese in warmes Wasser gestellt, so erfolgt nach einigen Augenblicken eine heftige Explosion. Mit Chlor, Brom, Jod vereinigt sich die Base direct, häufig unter Entzündung. In einen mit Chlorgas gefüllten Ballon gegossen, entzündet sich jeder Tropfen unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von Dreifach-Chlorphosphor und Chlorwasserstoffsäure. Mit Cyangas erstarrt die Base zu einem zähen Harz. Mit Schwefel, Phenylsenföl, entstehen ebenfalls Verbindungen, welche später beschrieben sind.

Mit Schwefelkohlenstoff[1]) vereinigt sich das Triäthylphosphin zu der Verbindung $(C_2H_5)_3P \,.\, CS_2$, deren Bildung so leicht erfolgt, dass man sich des Schwefelkohlenstoffs als Reagenz auf Triäthylphosphin (auch auf Trimethylphosphin) bedienen kann. Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung, welche sich in einem hohen Cylinder befindet, schiesst die Substanz in grossen, tief rothen, monoklinen Krystallen an. In Berührung mit Wasser zerfällt die Schwefelkohlenstoffverbindung in Triäthylphosphinsulfid, Triäthylphosphinoxyd, Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat und Schwefelkohlenstoff nach folgender Gleichung:

$$4(C_2H_5)_3P \,.\, CS_2 + 2H_2O = 2(C_2H_5)_3PS + (C_2H_5)_3PO$$
$$+ \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ CH_3\end{matrix}\right\} POH + 3CS_2.$$

Der Schwefelkohlenstoff kann bei der Reaction ganz oder theilweise in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure übergehen, so dass ausser den eben genannten Producten geringe Mengen eines in gelben

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 26. Jahresber. d. Chem. 1861, 489.

Krystallen sich abscheidenden Körpers, $C_8H_{17}PS_3$, welcher auch durch directe Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Schwefelkohlenstoffverbindung zu erhalten ist, gebildet werden.

Das Triäthylphosphin zeigt keine alkalische Reaction; mit Säuren verbindet es sich langsam, jedoch unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, welche sich bei Anwendung von concentrirten Säuren bis zur Entzündung steigern kann. Mit den Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods, mit Schwefelsäure und Salpetersäure liefert es nur schwierig krystallisirbare Salze. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein leicht zersetzliches, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlösliches Doppelsalz, $[(C_2H_5)_3PHCl)]_2 . PtCl_4$.

Phosphoniumverbindungen des Triäthylphosphins.

Teträthylphosphoniumoxyhydrat[1]), $(C_2H_5)_4POH$.

Die Lösung dieser Base, welche durch Behandlung von Teträthylphosphoniumjodür mit Silberoxyd entsteht, trocknet über Schwefelsäure zu einer krystallinischen, äusserst zerfliesslichen Masse ein, wobei sich gewöhnlich etwas gelöst gewesenes Silberoxyd abscheidet. Durch Auflösen der eingetrockneten Masse in Wasser wird eine silberfreie Lösung erhalten, welche begierig Kohlensäure anzieht; diese Lösung zeigt gegenüber Metallsalzen sämmtliche Reactionen der Kalilauge, nur lösen sich die Niederschläge, wie Thonerde und Zinkoxydhydrat, nicht mit derselben Leichtigkeit auf. Wird die Lösung der Destillation unterworfen, so entweicht zunächst Wasser, später unter plötzlichem Aufbrausen Aethylwasserstoff und bei 246° destillirt Triäthylphosphinoxyd über:

$$(C_2H_5)_4POH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6.$$

Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet das Hydrat sehr zerfliessliche Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid krystallinische Doppelsalze, $[(C_2H_5)_4PCl]_2 . PtCl_4$ und $[(C_2H_5)_4PCl]_2 AuCl_3$.

Teträthylphosphoniumjodür, $(C_2H_5)_4PJ$, eine weisse krystallinische Substanz, wird durch Behandlung einer ätherischen Lösung von Triäthylphosphin mit Jodäthyl oder durch Erhitzen von Jodphosphonium mit Alkohol dargestellt. In letzterem Falle entsteht es neben jodwasserstoffsaurem Triäthylphosphin, von welchem es durch Behandlung mit Kalilauge und Destillation der Masse getrennt werden kann. Das Jodür ist in Wasser sehr löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Letzterer fällt die alkoholische Lösung, während Kalilauge das Salz aus der wässerigen Lösung abscheidet.

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **104**, 15.

Triäthylmethylphosphoniumjodür, $(C_2H_5)_3PCH_3J$, gleicht der Tetráthylverbindung. Das salzsaure Platindoppelsalz,

$$\left(\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ CH_3\end{matrix}\right\} PCl\Big)_2 . PtCl_4,$$

krystallisirt in Octaëdern.

Triäthylamylphosphoniumjodür, $(C_2H_5)_3PC_5H_{11}J$, setzt sich aus einer ätherischen Lösung von Jodamyl und Triäthylphosphin in schönen Krystallen ab, welche durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt werden. Durch Behandlung mit Silberoxyd entsteht das Hydrat, welches mit Salzsäure und Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz liefert.

Triäthylbromäthylphosphoniumoxydhydrat [1]), $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_2H_4Br\end{matrix}\right\} POH$, kann nicht dargestellt werden; es sind jedoch verschiedene Salze desselben bekannt.

Triäthylbromäthylphosphoniumbromür, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ C_2H_4Br\end{matrix}\right\} PBr$, bildet sich, neben dem später beschriebenen Aethylenhexäthylphosphoniumdibromid, bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Triäthylphosphin, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$C_2H_4Br_2 + (C_2H_5)_3P = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_2H_4Br\end{matrix}\right\} PBr.$$

$$C_2H_4Br_2 + 2(C_2H_5)_3P = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ (C_2H_5)_3\\ (C_2H_4)''\end{matrix}\right\} P_2Br_2.$$

Zur Darstellung jenes Bromürs wird das Triäthylphosphin mit dem doppelten Volumen Aether verdünnt, die ätherische Lösung in einem Kohlensäure enthaltenden Ballon mit überschüssigem Bromäthylen gemischt und im Wasserbade am umgekehrten Kühler erwärmt. Sobald die Beendigung der Einwirkung, welche daran erkannt wird, dass sich in der Mischung durch Schwefelkohlenstoff keine freie Phosphorbase mehr nachweisen lässt, eingetreten ist, werden die Bromide auf ein Filter gebracht und mit Aether, in welchem sie ganz unlöslich sind, gewaschen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem, absolutem Alkohol wird das Triäthylbromäthylphosphoniumbromür, welches darin schwerer löslich ist als das Dibromid, in reinem Zustande erhalten. Die Bildung des Dibromids lässt sich dadurch fast vollständig vermeiden, dass man das Bromäthylen in einem ausserordentlich grossen Ueberschuss und bei gewöhnlicher Temperatur auf Triäthylphosphin einwirken lässt.

Das Triäthylbromäthylphosphinbromür krystallisirt aus Alkohol, welcher am besten mit Aether versetzt wird, beim Stehen häufig in wohl

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 145.

ausgebildeten weissen Krystallen, Rhombendodekaëdern, welche bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden können und erst bei 235° unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und unter fortschreitender Zersetzung schmelzen. Durch Digestion mit Chlorsilber wird das Bromür leicht in das Chlorür übergeführt, dessen warme wässerige Lösung, nach Zusatz von Platinchlorid, beim Erkalten zolllange Prismen des Platindoppelsalzes, $\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_2H_4Br\end{matrix}\right\} PCl\right)_2 PtCl_4$, dem monoklinen System angehörend, absetzt. Das salzsaure Golddoppelsalz bildet hellgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Durch Behandlung des Bromürs mit Silbersalzen werden Verbindungen des Triäthylbromäthylphosphoniums mit anderen Säuren erhalten, von denen das jodwasserstoffsaure Salz in kaltem Wasser schwerlösliche, perlglänzende Schuppen bildet.

Wird das Bromür mit Alkali gekocht, so bleibt es unverändert, erhitzt man seine Lösung jedoch mit Silberoxyd, so wird sämmtliches Brom eliminirt und die Flüssigkeit enthält eine neue Base, das Triäthyloxäthylphosphoniumoxydhydrat, dessen Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_2H_4Br\end{matrix}\right\} PBr + H_2O + Ag_2O = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_2H_4OH\end{matrix}\right\} POH + 2\,AgBr.$$

Triäthyloxäthylphosphoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_2H_4OH\end{matrix}\right\} POH$.

Die kaustische Lösung dieses Körpers, welche ausser auf dem eben angegebenen Wege, auch durch Zersetzung des schwefelsauren Triäthylbromäthylphosphoniums mit Aetzbaryt erhalten wird, verdickt sich über Schwefelsäure zu einer syrupartigen, äusserst zerfliesslichen Masse, aus welcher die Base durch Kali in Oeltropfen abgeschieden wird. Bei ziemlich hoher Temperatur zerfällt die Base in Triäthylphosphinoxyd, Aethylen und Wasser:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_2H_4OH\end{matrix}\right\} POH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_4 + H_2O.$$

Durch Behandlung mit Fünffach-Bromphosphor wird das Bromid regenerirt. Die Salze werden durch Sättigen der Base mit Säuren dargestellt. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_2H_4OH\end{matrix}\right\} PJ$, bildet lange Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz sind äusserst löslich und trocknen über Schwefelsäure zu einer undeutlichen Krystallmasse ein. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_2H_4OH\end{matrix}\right\} PCl\right)_2 . PtCl_4$, bildet kleine orangegelbe, in Wasser leicht lösliche Octaëder des regulären Systems. Das entsprechende Goldsalz bildet goldgelbe, in siedendem Wasser schwerlösliche Nadeln. Das überchlorsaure Salz krystallisirt in ziemlich schwerlöslichen Blättchen.

Triäthylchlormethylphosphoniumchlorür [1]), $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ CH_2Cl\end{matrix}\right\} PCl$, bildet eine schöne krystallinische Masse, welche durch Erhitzen von gleichen Molecülen Chlormethylen und Triäthylphosphin auf 100° entsteht. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ CH_2Cl\end{matrix}\right\} PCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

Triäthyljodmethylphosphoniumoxydhydrat [2]), $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ CH_2J\end{matrix}\right\} POH$. Bei der Einwirkung von Jodmethylen auf Triäthylphosphin, welche mit solcher Heftigkeit eintritt, dass die Substanzen mit Aether zu verdünnen sind, entsteht das Jodür obiger Base neben mehreren anderen Producten, von denen es durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol getrennt werden kann. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, oft zolllangen Nadeln und wird durch Silberoxyd in das Hydrat übergeführt, eine Umwandlung, welche bei der entsprechenden Bromäthylverbindung nicht realisirt werden kann. In Berührung mit Chlorsilber geht das Jodür in die Chlorverbindung über, welche mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz bildet. Die Mutterlauge vom Jodür enthält ausser Methyltriäthylphosphoniumjodür und Triäthylphosphinoxyd das Triäthyloxymethylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ CH_2OH\end{matrix}\right\} PJ$, welches durch Silberoxyd in das entsprechende Hydrat übergeführt wird und ein octaëdrisches Platindoppelsalz bildet.

Salze des Triäthylvinylphosphoniums [3]). Wird das Triäthylbromäthylphosphoniumbromür bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser längere Zeit mit essigsaurem Silber gekocht, so bildet sich essigsaures Triäthylvinylphosphonium, während gleichzeitig Bromsilber und freie Essigsäure entstehen:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_2H_4Br\end{matrix}\right\} PBr + 2\,CH_3CO_2Ag = 2\,AgBr + CH_3COOH$$
$$+ \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right\} PCH_3CO_2.$$

Die vom Bromsilber abfiltrirte Lösung liefert bei hinreichender Concentration mit Platinchlorid ein octaëdrisches Platindoppelsalz:

$$\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right\} PCl\right)_2 . PtCl_4.$$

Im Uebrigen gleichen die Salze der Vinylbase denen der Oxäthylbase. Das Jodür ist krystallinisch und ausserordentlich löslich, selbst in absolutem

[1]) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1861, 487. [2]) Derselbe, ibid. 1860, 341. [3]) Derselbe, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 173.

Alkohol. Die Vinylbase scheint sich auch beim Kochen der Oxäthylbase und bei der Einwirkung von Wärme auf das Bromür der Bromäthylbase zu bilden.

Isopropylphosphin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H_2\end{matrix}\right\} P = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\} C\\H_2\end{matrix}\right\} P.$

Dasselbe[1]) ist eine farblose, durchsichtige, das Licht stark brechende, höchst penetrant riechende Flüssigkeit, welche bei 41° siedet und bei der Temperatur eines heissen Sommertages selbstentzündlich ist. Es ist leichter als Wasser; in demselben ganz unlöslich. Von Alkohol, Aether und concentrirten Säuren wird die Base leicht gelöst; die Salze sind ebenfalls sehr löslich.

Zur Darstellung des Isopropylphosphins werden Isopropyljodid, Zinkoxyd und Jodphosphonium in den bei der Methyl- und Aethylverbindung angegebenen Verhältnissen mehrere Stunden auf 100° erhitzt, und aus dem Reactionsproduct das Mono- und Diisopropylphosphin in der dort angegebenen Weise in Freiheit gesetzt. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Isopropylphosphinsäure.

Diisopropylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\\H\end{matrix}\right\} P$, ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von stärkstem Phosphingeruch, welche bei 118° siedet. Es ist leichter als Wasser, darin unlöslich, jedoch löslich in Alkohol, Aether und in Säuren, mit denen es sehr lösliche Salze bildet. Sein Oxydationsvermögen ist sehr bedeutend; ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht entzündet sich direct, unter Bildung weisser Nebel. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Diisopropylphosphinsäure.

Triisopropylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\} P$, wird durch Erhitzen der secundären Base mit Jodpropyl bei 120° gewonnen. Es ist eine stark riechende farblose Flüssigkeit, welche mit Schwefelkohlenstoff eine rothe, krystallisirte Verbindung bildet. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_3H_7)_3\\H\end{matrix}\right\} PJ$, bildet schöne, in Wasser und Alkohol sehr lösliche, in Aether unlösliche Krystalle.

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 292.

Methylisopropylphosphin, $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} P$, ist eine bei 78° bis 80° siedende, leicht oxydirbare Flüssigkeit. Zu seiner Darstellung erhitzt man gleiche Molecüle Isopropylphosphin und Jodmethyl einige Stunden im Wasserbade und zersetzt das jodwasserstoffsaure Salz durch Kali oder Natron.

Tetraïsopropylphosphoniumjodür, $(C_3H_7)_4PJ$, wird durch mehrstündige Digestion molecularer Gewichtsmengen von Triisopropylphosphin und Jodpropyl bei 100° erhalten; es krystallisirt aus Wasser in Würfeln und Octaëdern.

Isobutylphosphin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ H_2 \end{matrix}\right\} P.$

Die Isobutylverbindungen [1]) des Phosphors werden ganz analog den Propylverbindungen mittelst Isobutyljodür dargestellt.

Das Isobutylphosphin ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 62° siedet.

Diisobutylphosphin, $\left.\begin{matrix} (C_4H_9)_2 \\ H \end{matrix}\right\} P$, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche sich an der Luft entzündet. Der Siedepunkt liegt bei 153°.

Triisobutylphosphin, $(C_4H_9)P$, aus dem jodwasserstoffsauren Salz durch Natron abgeschieden, ist eine farblose bei 215° siedende Flüssigkeit.

Isopropylisobutylphosphin, $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_4H_9 \\ H \end{matrix}\right\} P$, wird aus dem jodwasserstoffsauren Salz, erhalten durch Erhitzen von Isopropylphosphin mit Isobutyljodür auf 130°, durch Natron abgeschieden; es bildet eine farblose, bei 139 bis 140° siedende Flüssigkeit.

Aethylisopropylisobutylphosphin, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_7 \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\} P$. Das gut krystallisirende jodwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Jodäthyl auf Propylbutylphosphin; bei 100° ist die Reaction nach einigen Stunden vollendet. Die Base ist eine leicht oxydirbare Flüssigkeit, welche ungefähr bei 190° siedet.

1) A. W. Hofmann, Berl. Chem. Ges, 6, 292.

Tetrabutylphosphoniumjodür, $(C_4H_9)_4PJ$. Triisobutylphosphin und Jodisobutyljodür vereinigen sich durch mehrtägiges Erhitzen auf 120° zu einer krystallinischen Masse, welche offenbar das Jodür ist. Den Krystallen haftet eine gleichzeitig gebildete firnissartige Materie an, so dass die Analyse unbefriedigende Resultate geliefert hat.

Methyltriisobutylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}CH_3\\(C_4H_9)_3\end{matrix}\right\}PJ$. Zur Darstellung desselben lässt man Jodmethyl auf Triisobutylphosphin einwirken. Das krystallinische Reactionsproduct, dessen Bildung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgt, wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Alkali versetzt, und die flüchtigen Phosphine im Dampfstrom abdestillirt. Die Flüssigkeit wird dann nach dem Einleiten von Kohlensäure eingedampft, das Jodür mit Alkohol ausgezogen, und nach dem Abdunsten des Alkohols aus Wasser umkrystallisirt.

Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodür,

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_3H_7\\C_4H_9\end{matrix}\right\}NJ,$$

wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylisopropylisobutylphosphin dargestellt und wie die vorige Verbindung in reinem Zustande gewonnen.

Amylphosphin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H_2\end{matrix}\right\}P$.

Das Amylphosphin [1]) ist eine farblose, auf Wasser schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von sehr eigenthümlichem, an die beiden Componenten erinnerndem Geruch. Es siedet bei 106 bis 107°; es zieht sehr lebhaft Sauerstoff an, wenn auch der Oxydationsvorgang nicht so energisch verläuft, wie bei den bisher beschriebenen Phosphinen. Zu seiner Darstellung erhitzt man das Gemenge von Amyljodid mit Jodphosphonium und Zinkoxyd auf 150°; die entstehenden Doppelsalze werden in der früher beschriebenen Weise mit Wasser behandelt, wobei man jedoch die Destillation unter Erneuerung des Wassers längere Zeit fortsetzen muss, um die letzten Spuren des Amylphosphins überzutreiben, weil sonst das durch Alkali aus dem Rückstande zu gewinnende Diamylphosphin eine kleine Menge der primären Base beigemischt enthält.

Diamylphosphin, $\left.\begin{matrix}(C_5H_{11})_2\\H\end{matrix}\right\}P$, bildet eine farblose, zwischen 210° und 215° siedende Flüssigkeit. Es zieht den Sauerstoff stärker an, als

[1]) A. W. Hofmann, Berl. Chem. Ges. 6, 292.

die primäre Base, so dass ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht, sich unter Bildung von weissen, im Dunkeln leuchtenden Nebeln und unter Verkohlung des Papiers oxydirt.

Triamylphosphin, $(C_5H_{11})_3P$. Durch Erhitzen von Diamylphosphin und Jodamyl bildet sich ein zähes unkrystallinisches Jodür, welches auf Zusatz von Alkali ein braunes Oel liefert. Dasselbe destillirt gegen 300° als farblose Flüssigkeit, welche jedenfalls die tertiäre Base darstellt. Sie oxydirt sich an der Luft zu Triamylphosphinoxyd und verbindet sich ebenfalls mit Schwefel und Jodmethyl.

Tetramylphosphoniumjodür, $(C_5H_{11})_4PJ$. Aus dem Reactionsproduct, welches durch Einwirkung von Jodamyl auf Diamylphosphin entsteht, scheidet sich nach Zusatz von Alkali neben den flüchtigen Phosphinen, das Jodür als ein zähes nicht flüchtiges Liquidum aus, welches nach monatelangem Stehen krystallinisch erstarrt, und durch Abpressen und Auflösen in absolutem Alkohol von Alkali befreit werden kann.

Benzylphosphin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H_2\end{matrix}\right\}P$.

Das Benzylphosphin [1]) ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 160° constant siedet. Es ist unlöslich in Wasser, jedoch leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Luft in Berührung oxydirt sich dasselbe mit solcher Heftigkeit, dass seine Temperatur auf 100° und darüber steigt, während dichte, weisse Nebel gebildet werden.

Zur Darstellung des Benzylphosphins werden 2 Mol. Benzylchlorid (die zwischen 150° und 180° übergehende Fraction von in der Hitze chlorirtem Toluol genügt dazu), 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd 6 Stunden auf 160° erhitzt. Das Reactionsproduct, welches wie gewöhnlich die Doppelsalze der primären und secundären Base enthält, wird in einer Wasserstoffatmosphäre mit den Wasserdämpfen destillirt, und die überdestillirte ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit nach dem Trocknen über Aetzkali, der fractionirten Destillation ebenfalls in einer Wasserstoffatmosphäre unterworfen. Das zwischen 150° und 190° Uebergehende ist fast reines Benzylphosphin und wird durch nochmalige Destillation gereinigt. Die Base liefert Salze, welche durch Wasser zersetzt werden. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H_2\end{matrix}\right\}PJ$, entsteht durch Vermischen der Base mit rauchender Jodwasserstoffsäure und wird dabei als weisse anscheinend amorphe Masse erhalten. Dieselbe krystallisirt aus heisser Jodwasserstoffsäure in mehr als Centimeter langen weissen

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 100.

Nadeln und wird durch Waschen mit Aether und Trocknen im Wasserstoffstrom rein erhalten. Das salzsaure Salz ist nicht krystallinisch; das Platindoppelsalz ist ein gelber unlöslicher Niederschlag.

Dibenzylphosphin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}P$. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in grossen glänzenden, gewöhnlich stern- oder büschelförmig vereinigten Nadeln, welche geruch- und geschmacklos sind. Sie ist unlöslich in Wasser und nahezu unlöslich in Aether; in kaltem Alkohol ist sie schwer, in siedendem leichter löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 205°; bei höherer Temperatur tritt Verflüchtigung, jedoch nicht ohne partielle Zersetzung, ein. Das Dibenzylphosphin verbindet sich nicht mit Säuren; auch erleidet es durch den Sauerstoff der Luft, selbst bei erhöhter Temperatur, keine Oxydation.

Zur Darstellung der Verbindung dient die nach der Destillation des Benzylphosphins in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit; dieselbe erstarrt bei längerem Stehen, zumal bei Gegenwart von festem Alkali, zu einem Krystallbrei, welcher auf einem Leinwandfilter gesammelt, abgepresst und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird.

Phenylphosphin.

Zusammensetzung: $C_6H_7P = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}P$.

Das Phenylphosphin[1]) ist eine im Wasserstoffstrom bei 160° siedende Flüssigkeit von höchst durchdringendem, widerwärtigem Geruch, so dass längeres Arbeiten mit demselben Kopfweh und Nasenbluten bewirkt. Es ist schwerer als Wasser, in Berührung mit Luft nimmt es sogleich Sauerstoff auf und geht in das schön krystallisirende Phenylphosphinoxyd über.

Zur Darstellung des Phenylphosphins wird das unten beschriebene Phosphenylchlorid, $C_6H_5PCl_2$, mit trockner Jodwasserstoffsäure behandelt, bis die Masse, welche bei Beginn der Reaction sehr heiss wird, sich nicht weiter erhitzt und reichlich Jodwasserstoff entwickelt. Das dunkel gefärbte Reactionsproduct, das jodwasserstoffsaure Salz des Phosphenyljodids, $C_6H_5PJ_2 . JH$, wird allmälig mit absolutem Alkohol versetzt, bis die dunkle Farbe in eine hellgelbe übergegangen ist, und die erhaltene Flüssigkeit im Wasserstoffstrom destillirt. Aus dem Destillat, welches zwei Schichten bildet, von denen die obere wesentlich Benzol ist, während die untere aus der Phosphorbase besteht, wird das Phenylphosphin nach einigen Rectificationen im Wasserstoffstrom rein erhalten. Die Ausbeute ist nur gering.

Das Phenylphosphin ist selbst in concentrirten Säuren nicht löslich.

[1]) Michaelis, Ann. Chem. Pharm. **181**, 341.

Mit trockner Jodwasserstoffsäure bildet es Phenylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\} PJ$, eine weisse krystallinische Masse, welche im Jodwasserstoffsäurestrom unzersetzt destillirbar ist.

Phosphenylchlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\} P$.

Das Phosphenylchlorid [1]) bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem an Phenylphosphonium erinnerndem Geruch. Es siedet bei 222° (uncorr.) unter schwacher Bräunung. Das specif. Gew. ist = 1,319 bei 20°. Mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es in jedem Verhältniss mischbar; mit Wasser entsteht unter starker Erwärmung phosphenylige Säure. Das Chlorid löst sehr leicht Phosphor auf, welcher sich im Sonnenlicht amorph wieder abscheidet; jedoch scheint auch die reine Verbindung unter geringer Zersetzung etwas Phosphor auszuscheiden.

Das Phosphenylchlorid entsteht durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Quecksilberdiphenyl und beim Durchleiten eines Gemenges von Dreifach-Chlorphosphor und Benzol durch glühende Röhren, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$PCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5PCl_2 + HgClC_6H_5.$$

$$PCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5PCl_2 + HCl.$$

Zur Darstellung der Verbindung in grösseren Mengen wird letztere Reaction benutzt, und hat Michaelis einen dazu sehr geeigneten Apparat construirt.

Das Phosphenylchlorid verbindet sich sehr leicht mit Chlor, Brom, mit Sauerstoff und Schwefel.

Phosphenyltetrachlorid [2]), $C_6H_5PCl_4$, durch Behandlung von Phosphenylchlorid mit trocknem Chlor dargestellt, ist ein krystallinischer, schwach gelb gefärbter Körper, welcher bei 73° schmilzt und bei höherer Temperatur unter partieller Zersetzung in Phosphenylchlorid und freies Chlor zerfällt. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° wird es in Chlorbenzol und Dreifach-Chlorphosphor zerlegt:

$$C_6H_5PCl_4 = C_6H_5Cl + PCl_3.$$

Mit Wasser entsteht Phenylphosphinsäurechlorid oder Phenylphosphinsäure, mit Essigsäure Chloracetyl und Phenylphosphinsäurechlorid, eine Reaction, welche der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Essigsäure analog ist.

Phosphenylchlorobromid [3]), $C_6H_5PCl_2Br_2$, welches durch Zusammenbringen von 1 Mol. trocknen Broms mit 1 Mol. Phosphenyl-

[1]) A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. **181**, 280. [2]) A. Michaelis, ibid. **181**, 294. [3]) A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. **181**, 298.

chlorid dargestellt wird, bildet eine gelbrothe dem Fünffach-Bromphosphor ähnliche Masse. Es entwickelt beim Erhitzen zuerst schwach rothe Dämpfe, färbt sich roth und sublimirt von 130° an in trichterförmig gruppirten, gelbrothen monoklinen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 208° liegt. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr liefert das Phosphenylchlorobromid, neben brom- und chlor-haltigen Phosphorderivaten, Paradibrombenzol.

Phosphenylchlorotetrabromid[1]), $C_6H_5PCl_2 . Br_4$. Diese Verbindung entsteht durch Behandlung der vorigen mit 1 Mol. Brom, wobei das anfangs breiartige Gemisch bald zu einer lebhaft rothen, trocknen Masse erstarrt, welche bei längerem Stehen krystallinisch wird. Durch Wasser wird die Substanz in Phenylphosphinsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Brom zersetzt.

Phosphenylbromid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} P$.

Dieses Bromid[2]) bildet eine farblose Flüssigkeit, welche sehr leicht gelb wird und sich im Sonnenlicht unter Ausscheidung eines rothen Körpers trübt. Durch Wasser wird es unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, phosphenyliger Säure und etwas Phenylphosphin zersetzt.

Das Phosphenylbromid entsteht durch Einwirkung von Dreifach-Bromphosphor auf Quecksilberdiphenyl und durch Zersetzung des Phosphenylchlorids mittelst Bromwasserstoffsäure. Zur Darstellung leitet man durch Phosphorsäureanhydrid getrocknete Bromwasserstoffsäure so lange in Phosphenylchlorid, welches am umgekehrten Kühler zum Sieden erhitzt wird, bis dieselbe unabsorbirt entweicht. Das Product, welches beträchtliche Mengen von Phosphor enthält, der bei der Reaction gebildet ist, wird im Kohlensäurestrom fractionirt, und das zwischen 255° und 260° Uebergehende durch mehrfache Destillation gereinigt. Um das Bromid vollständig von Phosphor zu befreien, wird es im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 250° bis 300° erhitzt, wodurch sich der Phosphor amorph abscheidet. Von einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs, wahrscheinlich Diphenyl, ist das Product nicht zu trennen.

Ausser dem Phosphenylbromid entstehen bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Phosphenylchlorid als Producte secundärer Zersetzung Benzol, Monobrombenzol, Dreifach-Chlorphosphor, Dreifach-Bromphosphor und freier Phosphor.

Phosphenyltetrabromid, $C_6H_5PBr_4$, entsteht beim Hinzutropfen von 1 Mol. trockenen Broms zu 1 Mol. Phosphenylbromid als gelbrothe trockne Masse. Es sublimirt in sternförmig pruppirten Nadeln, welche bei 207° schmelzen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **181**, 301. [2]) A. Michaelis u. Strehler, Berl. Chem. Ges. **9**, 519.

Phosphenylhexabromid, $C_6H_5PBr_6$, durch Vereinigung des Tetrabromids mit 1 Mol. Brom dargestellt, ist dem letzteren sehr ähnlich. Bei 110° erhitzt, zerfällt es unter Bildung des Tetrabromids.

Dimethylphenylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}P$.

Die Base[1]) ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von penetrantem Geruch, welche auf Wasser schwimmt und darin unlöslich ist. Sie siedet bei 190° (corr. 192°); das specif. Gew. ist = 0,9768 bei 11°. An der Luft wird sie rasch oxydirt und geht dabei in das strahlenförmig krystallisirende Dimethylphenylphosphinoxyd über.

Das Dimethylphenylphosphin entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Phosphenylchlorid:

$$C_6H_5PCl_2 + Zn(CH_3)_2 = C_6H_5P(CH_3)_2 + ZnCl_2.$$

Es wird auf dem bei der Aethylbase beschriebenem Wege dargestellt. Mit trockner Salzsäure liefert die Base ein festes neutrales Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}PCl$, und ein flüssiges saures Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}P\,.\,2\,HCl$. welches letztere bei höherer Temperatur in Chlorwasserstoffsäure und das neutrale Salz zerfällt.

Das Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}PCl\right)_2 .\,PtCl_4$, durch Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid dargestellt, krystallisirt in schönen, orangegelben Blättchen.

Trimethylphenylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}PJ$, wird durch allmäligen Zusatz von Jodmethyl zu Dimethylphosphin erhalten und bildet eine schneeweisse, krystallinische Masse, welche in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich ist. Es schmilzt bei 205° und erstarrt bei 154°.

Dimethyläthylphenylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}PJ$, analog der vorigen Verbindung dargestellt, ist ein weisser, krystallinischer Körper, welcher bei 137° schmilzt und bei 117° erstarrt.

Diäthylphenylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}P$.

Dasselbe[2]) ist eine farblose stark lichtbrechende, widerlich riechende Flüssigkeit, welche auf Wasser, worin sie unlöslich ist, schwimmt. Es

[1]) A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 181, 359. [2]) Derselbe, das. S. 345.

siedet bei 220⁰ (corr. 221,9⁰); das specif. Gew. ist = 0,9571 bei 13⁰. An der Luft wird die Base langsam oxydirt; in reinem Sauerstoff verbrennt sie unter Abscheidung von Kohle. Das Diäthylphenylphosphin wird durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Phosphenylchlorid dargestellt. Ein Kolben wird mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen, dessen eine Oeffnung zum Einleiten von Kohlensäure bestimmt ist, durch die zweite geht ein Tropfrohr und die dritte steht mit einem Kühler in Verbindung. Nachdem der Kolben mit Kohlensäure gefüllt ist, bringt man ein Gemisch von gleichen Volumen Zinkäthyl und Benzol hinein und lässt unter Abkühlen Phosphenylchlorid, ebenfalls stark mit Benzol verdünnt, zufliessen. Sobald die Einwirkung vollendet ist, wird das Benzol abdestillirt, der zähe Rückstand zunächst mit Natronlauge, dann mit festem Kali versetzt, die auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Base abgehoben und durch Destillation gereinigt.

Das Diäthylphenylphosphin löst sich in concentrirten Säuren unter Bildung der betreffenden Salze auf. Mit trockner Salzsäure giebt die Base ein festes, krystallinisches, neutrales Salz, $\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\\H\end{array}\right\}PCl$, und ein dickflüssiges, saures Salz, $\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\\H\end{array}\right\}PCl.HCl$, welches bei der Destillation leicht Salzsäure abgiebt. Platinchlorid liefert mit der Lösung von Diäthylphenylphosphin in Salzsäure ein gelbes, krystallinisches Doppelsalz, $\left(\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\\H\end{array}\right\}PCl\right)_2.PtCl_4$, welches sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol ist.

Diäthylphenylphosphindichlorid, $\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\end{array}\right\}PCl_2$. Wird Diäthylphenylphosphin mit reinem Chlor in Berührung gebracht, so verbrennt es augenblicklich; mit Chlor, welches durch Luft verdünnt ist, entsteht zunächst eine harzartige Masse und dann eine Verbindung obiger Zusammensetzung. Sie ist eine schwach gelbe, etwas stechend, jedoch angenehm riechende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Das specif. Gewicht ist = 1,216 bei 13⁰. In Wasser ist sie unter Bildung von Diäthylphenylphosphinoxyd löslich; beim Erhitzen tritt unter Abspaltung von Kohle Zersetzung ein.

Triäthylphenylphosphoniumjodür, $\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{array}\right\}PJ$. Durch Erwärmen des Phenylphosphins mit Jodäthyl dargestellt, bildet in Aether schwer, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, fächerförmig geordnete Nadeln, welche nicht unzersetzt flüchtig sind. Es schmilzt bei 115⁰ und erstarrt bei 113⁰. Mit Silberoxyd entsteht Triäthylphenylphosphoniumoxydhydrat, $\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{array}\right\}POH$, eine weisse, undeutlich krystallinische

Masse, welche stark Kohlensäure und Wasser anzieht und alkalisch reagirt. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes orangegelbes Doppelsalz.

Diäthylmethylphenylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} PJ$, durch vorsichtiges Hinzufügen von Jodmethyl zu dem Phenylphosphin dargestellt, ist eine schneeweisse, krystallinische Verbindung, welche bei 95^0 schmilzt und bei 92^0 erstarrt. Durch Silberoxyd wird es in das Oxydhydrat übergeführt, welches ebenfalls ein, in orangegelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz bildet.

Diphosphoniumverbindungen.

Die bis jetzt bekannten Diphosphoniumverbindungen [1]) entstehen durch Einwirkung von tertiären Phosphinen auf die Halogenderivate zweiatomiger Alkohole. Die dabei gebildeten, meist gut krystallisirenden Salze werden durch feuchtes Silberoxyd in die entsprechenden Dihydrate übergeführt.

Die Methylen und Aethylen enthaltenden Basen sind gut untersucht, besonders die letzteren; es ist jedoch auch die Bildung entsprechender Körper, welche Amylen und Propylen enthalten, nachgewiesen worden.

Methylenhexäthyldiphosphoniumverbindungen.

Durch Erhitzen von 1 Mol. Chlormethylen mit 2 Mol. Triäthylphosphin, oder von 1 Mol. des letzteren mit dem früher beschriebenen Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorür in geschlossenen Röhren auf 100^0 entsteht eine Krystallmasse, welche wahrscheinlich das Chlorid des Methylenhexäthyldiphosphoniumdioxydhydrats, $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ (C_2H_5)_6 \end{matrix}\right\} P_2Cl_2$, ist. In Berührung mit Wasser zerfällt dieses Salz sogleich in Triäthylphosphinoxyd, Methyltriäthylphosphoniumchlorür und Salzsäure.

Jodmethylen verhält sich gegen Triäthylphosphin ganz wie Chlormethylen, Brommethylen dagegen nicht.

Aethylenhexamethyldiphosphoniumdioxydhydrat,

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (CH_3)_6 \end{matrix}\right\} P_2(OH)_2.$$

Diese Base und ihre Salze sind wenig untersucht. Sie werden ganz analog den ausführlich beschriebenen Aethylverbindungen (S. 707) dargestellt und gleichen denselben in ihrem ganzen Verhalten. Die Base

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 145 u. 275.

entsteht durch Behandlung des Dibromids mit Silberoxyd. Das Dibromid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_6\end{matrix}\right\} P_2Br_2$, wird durch Erhitzen von Aethylenbromid mit überschüssigem Trimethylphosphin bei 100⁰ gewonnen. Es ist nur schwer in Krystallen zu erhalten, da es ausserordentlich zerfliesslich ist. Das Dijodid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_6\end{matrix}\right\} P_2J_2$, durch Sättigen des Hydrats mit Jodwasserstoffsäure dargestellt, bildet schwer lösliche Nadeln und gleicht darin der Aethylverbindung. Das salzsaure Platindoppelsalz ist ein in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher selbst in siedender Salzsäure nur schwer löslich ist und daraus in goldgelben Blättchen krystallisirt.

Aethylenhexäthyldiphosphoniumdioxydhydrat,

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2(OH)_2.$$

Die Lösung der Base, welche durch Zersetzung des entsprechenden Dibromids, oder besser Dijodids mit Silberoxyd dargestellt wird, trocknet unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einer syrupartigen, äusserst zerfliesslichen Masse ein, welche durchaus unkrystallinisch ist. Aus der sehr concentrirten Lösung wird die Base durch Kalilauge in Oeltropfen abgeschieden, welche sich auf Zusatz von Wasser wieder leicht lösen.

Die wässerige Lösung des Dihydrats ist sehr stark kaustisch und zeigt in ihrem Verhalten zu Metallsalzen eine grosse Uebereinstimmung mit Kalilauge. Sie scheidet mit Leichtigkeit Ammoniak, Anilin und andere Basen aus ihren Salzen ab; auch gegen Jod und Schwefel verhält sie sich wie Kalilauge. Durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff entsteht das Sulfhydrat. Mit Säuren bilden sich die Salze der Base.

Wird das Dihydrat erhitzt, so beginnt die Zersetzung schon bei 160⁰; bei 250⁰ ist dasselbe vollständig in Form flüssiger oder gasförmiger Producte übergegangen, welche im Wesentlichen aus Triäthylphosphin, Triäthylphosphinoxyd und Aethylen bestehen. Folgende Gleichung erläutert den Vorgang:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2(OH)_2 = (C_2H_5)_3P + (C_2H_5)_3PO + C_2H_4 + H_2O.$$

Salze des Aethylenhexäthyldiphosphoniumdioxydhydrats lassen sich aus dem Bromid durch Behandlung mit Silbersalzen erhalten; sie werden jedoch vortheilhafter aus dem Hydrat selbst dargestellt, da sie grosse Neigung haben, mit Silbersalzen Doppelverbindungen einzugehen.

Das Dibromid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2Br_2$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, luftbeständigen Nadeln, welche in Aether unlöslich sind. Das Salz, dessen Darstellung den Ausgangspunkt für sämmtliche Verbindungen der Base bildet, entsteht durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Bromäthylen,

oder durch Behandlung des Bromäthyltriäthylphosphoniumbromürs mit Triäthylphosphin, und findet sich daher in den Mutterlaugen von der Darstellung des letzteren. Bei Anwendung von 1 Vol. Bromäthylen und 3 Vol. Phosphorbase, welche der Gleichung:

$$C_2H_4Br_2 + 2(C_2H_5)_3P = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2Br_2$$

entsprechen, erhält man fast die theoretische Menge des Salzes, welches sich jedoch schwierig von geringen Mengen immer mit entstehenden Bromäthyltriäthylphosphoniumbromids befreien lässt, auch gewöhnlich bromwasserstoffsaures Triäthylphosphin und Triäthylphosphinoxyd enthält. Um ein ganz reines Salz zu erhalten, wird deshalb das Hydrat mit Bromwasserstoff gesättigt. Merkwürdiger Weise liefert nicht nur Aethylen-, sondern auch Aethylidenbromid dieses Salz. Das Dichlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2Cl_2$, wird durch Behandlung des Dibromids oder Dijodids mit Chlorsilber, durch Sättigen der freien Base mit Salzsäure und durch Einwirkung von Aethylen- oder Aethyliden-chlorid auf Triäthylphosphin dargestellt. Es ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, seine concentrirte Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu grossblätterigen perlglänzenden Krystallen, welche an der Luft zerfliessen. Das Dijodid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2J_2$, krystallisirt aus Wasser in schönen weissen Nadeln, welche dem trimetrischen System angehören und bei 231° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 458,3 Thle. Salz, bei 12° nur 3,08. Selbst die verdünnte Lösung wird durch Kalilauge krystallinisch gefällt. Wegen seiner Schwerlöslichkeit und ungemeinen Krystallisationsfähigkeit lässt sich das Salz leicht rein darstellen, und eignet sich daher zur Ueberführung in andere Diphosphoniumverbindungen. Man gewinnt dasselbe am besten durch Digeriren des rohen Bromids mit Silberoxyd, Sättigen des Hydrats mit Jodwasserstoffsäure und zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser. Das bei der Reaction zugleich entstandene Jodid des Oxäthyltriäthylphosphoniums bleibt wegen seiner leichten Löslichkeit in der Mutterlauge zurück. Aus Jodäthylen und Triäthylphosphin lässt sich das Jodid nicht gewinnen. Das überchlorsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2Cl_2O_8$, scheidet sich in zarten, oft zolllangen Nadeln beim Vermischen einer mässig concentrirten Lösung des Hydrats mit Ueberchlorsäure ab. Ausser diesen Salzen sind noch zahlreiche andere dargestellt, welche jedoch im Allgemeinen schlecht krystallisiren und wenig charakteristische Eigenschaften besitzen. Besser krystallisiren die Doppelsalze. Das salzsaure Platinsalz,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2Cl_2 \,.\, PtCl_4,$$

entsteht selbst in verdünnter Lösung des Dichlorids durch Platinchlorid

als blassgelber Niederschlag. Es ist in kaltem und selbst in heissem Wasser fast unlöslich, krystallisirt jedoch aus concentrirter Salzsäure in orangerothen Nadeln, welche dem monoklinen System angehören. Das Goldsalz, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\}P_2Cl_2 . 2\,AuCl_3$, bildet schöne, goldgelbe, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Quecksilbersalz, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\}P_2Cl_2 . 3\,HgCl_2$, und das Zinnsalz,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\}P_2Cl_2 . 4\,SnCl_2\ (?),$$

krystallisiren ebenfalls. Das Dijodid bildet mit Jodzink, das Dibromid mit Bromsilber ebenfalls gut krystallisirende Doppelverbindungen.

Aethylentrimethyltriäthyldiphosphoniumdioxydhydrat,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}P_2(OH)_2.$$

Das Bromid dieser Base entsteht durch Einwirkung von Trimethylphosphin auf Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Br\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}PBr + (CH_3)_3P = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}P_2Br_2.$$

Es ist löslicher, als das Bromid der Hexäthylverbindung und liefert durch Behandlung mit Silberoxyd das Hydrat. Das salzsaure Platindoppelsalz krystallisirt aus siedendem Wasser in Schuppen.

Paradiphosphoniumverbindungen.

Bei der Darstellung der oben beschriebenen Verbindungen hat Hofmann das Auftreten einer Base beobachtet, welche dem Aethylenhexäthyldiphosphoniumhydrat isomer, jedoch selbst, so wie ihr Platinsalz, amorph ist. Die Base bildet sich zunächst neben der gewöhnlichen bei Einwirkung von Aethylenbromid auf Triäthylphosphin, dann durch Einwirkung von Wärme auf Oxäthyltriäthylphosphoniumoxydhydrat und durch mehrtägige Digestion von Triäthylphosphin mit Bromvinyl im geschlossenen Rohr auf 160 bis 180°. Die Paradiphosphoniumverbindungen gehen allmählig wieder in die gewöhnlichen über.

Phosphammoniumverbindungen [1].

Durch Einwirkung von Ammoniak oder substituirten Ammoniaken auf das früher beschriebene Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür ent-

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 290.

stehen zweisäurige Basen, welche zugleich Stickstoff und Phosphor enthalten. Diese Substanzen, von Hofmann Phosphammoniumverbindungen genannt, entstehen nach folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Br \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} PBr + NH_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ P \end{matrix} Br_2$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Br \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} PBr + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_3 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ P \end{matrix} Br_2 \text{ etc.}$$

Die Körper zeigen im Allgemeinen ein den Diphosphoniumverbindungen analoges Verhalten, zeichnen sich jedoch durch eine geringere Stabilität aus.

Aethylentriäthylphosphammoniumverbindungen.

Das Aethylentriäthylphosphammoniumhydrat, durch Zersetzung des Bromids mit Silberoxyd dargestellt, bildet nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine alkalische Flüssigkeit. Es ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerlegt sich in Ammoniak und Vinyltriäthylphosphoniumoxydhydrat. Das Bromid entsteht durch Digeriren von Ammoniak mit Bromäthyltriäthylphoniumbromid auf 100°; beim Abdampfen des entstandenen Products bleibt es in Form einer zerfliesslichen Salzmasse, welche zur Entfernung von geringen Mengen Bromammoniums mit Silberoxyd auf dem Wasserbade eingedampft wird, wobei das Ammoniak entweicht. Das Platinsalz, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ P \end{matrix} Cl_2 . PtCl_4$, ist ein blassgelber Niederschlag, welcher aus concentrirter Salzsäure in Krystallen des trimetrischen Systems abgeschieden wird. Das Goldsalz, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ P \end{matrix} Cl_2 . 2\,AuCl_3$, bildet goldgelbe, feine Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

Aethylenmethyltriäthylphosphammoniumverbindungen. Das bromwasserstoffsaure Salz, durch Vereinigung von Methylamin mit Triäthylphosphin dargestellt, liefert mit Silberoxyd die kaustische Lösung der Base. Das Platinsalz, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ P \end{matrix} Cl_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus siedendem Wasser in prächtigen, oft zolllangen Nadeln.

Aethylenteträthylphosphammoniumverbindungen. Sie werden analog den vorigen dargestellt. Das Hydrat, durch Zersetzung des Di-

jodids mit Silberoxyd erhalten, ist sehr beständig, und lässt sich auf dem Wasserbade eindampfen; bei der Destillation zersetzt es sich. Das Chlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\P\end{matrix}Cl_2$, bildet weisse nadelförmige Krystalle. Es ist sehr löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Das Platinsalz, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(C_2H_4)_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\P\end{matrix}Cl_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in orangegelben Nadeln, welche dem monoklinen System angehören und hemiëdrisch sind. Das Goldsalz bildet orangegelbe, schwer lösliche Nadeln.

Aethylenpentäthylphosphammoniumverbindungen werden durch Einwirkung von Diäthylamin auf die Phosphorbase dargestellt. Das Platinsalz, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_5\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\P\end{matrix}Cl_2 . PtCl_4$, krystallisirt in rectangulären Tafeln.

Aethylentrimethyltriäthylphosphammoniumverbindungen. Das Bromid entsteht durch Einwirkung von Trimethylamin auf Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\P\end{matrix}Cl_2 . PtCl_4$, krystallisirt in schönen Nadeln. Durch Einwirkung von Triäthylamin auf die Phosphorbase, kann merkwürdiger Weise eine entsprechende Aethylverbindung nicht erhalten werden.

Triphosphoniumverbindungen.

Durch Einwirkung von Chloroform [1]), Bromoform, Jodoform und Chlorkohlenstoff [2]) auf Triäthylphosphin entstehen Verbindungen, welche als Salze von Triphosphoniumbasen anzusehen sind.

Wird Jodoform nach und nach zu Triäthylphosphin gesetzt, so entsteht eine hellgelbe, klebrige Masse, welche durch Alkohol weiss und krystallinisch wird, und deren Zusammensetzung nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol der Formel $\left.\begin{matrix}(CH)'''\\(C_2H_5)_9\end{matrix}\right\}P_3J_3$ entspricht. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Jodzink einen weissen, beim Umkrystallisiren aus Wasser etwas zersetzlichen Niederschlag, $C_{19}H_{46}P_3 . J_3 + 3 ZnJ_2$. Durch Behandlen mit Silbersalzen entstehen aus dem Trijodür Salze mit anderen Säuren. Das salzsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein aus heisser

[1]) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1859, 379. Lond. R. Soc. Proc. 9, 591. [2]) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1861, 488. Lond. R. Soc. Proc. 11, 290.

Salzsäure in blassgelben rectangulären Blättchen krystallisirendes Doppelsalz, $(C_{19}H_{46}P_3Cl_3)_2 \,.\, 3\,PtCl_4$. Beim Behandeln des Trijodürs mit Silberoxyd entsteht kein Trioxydhydrat, sondern das Salz zerfällt unter Bildung von Jodsilber in Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat und Triäthylphosphinoxyd. Durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff, CCl_4, auf Triäthylphosphin, welche in ätherischer Lösung und im Kohlensäurestrom vorgenommen werden muss, entsteht eine weisse Krystallmasse, aus welcher durch Platinchlorid ein Platindoppelsalz von der Formel $\left(\left.\begin{matrix}(CH)'''\\(C_2H_5)_9\end{matrix}\right\} P_3Cl_3\right)_2 .\, 3\,PtCl_4$ gefällt wird, während die Mutterlauge salzsaures Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorür und Triäthylphosphinoxyd enthält. Hofmann betrachtet diese Körper als Zersetzungsproducte der ursprünglich aus Chlorkohlenstoff und Triäthylphosphin entstehenden Basen $\left.\begin{matrix}(C)''''\\(C_2H_5)_{12}\end{matrix}\right\} P_4Cl_4$ und $\left.\begin{matrix}(CCl)'''\\(C_2H_5)_9\end{matrix}\right\} P_3Cl_3$, welche wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht rein darzustellen sind.

Phosphide.

Es sind nur wenige Repräsentanten dieser, den Amiden analogen Verbindungen bekannt. Ausser dem Phosphid der Mono- und Trichloressigsäure existiren noch einige Abkömmlinge des Sulfocarbamids, $CS\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$, welche an Stelle des einen Stickstoffatoms Phosphor enthalten.

Monochloracetylphosphid [1]), $CH_2ClCOPH_2$, bildet sich durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Chloracetylchlorid. Es ist ein weisses, etwas ins Gelbliche spielende Pulver, welches in feuchtem Zustande langsam in Chloressigsäure und Phosphorwasserstoff zerlegt wird. Trichloracetylphosphid [2]), CCl_3COPH_2, entsteht durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Trichloracetylchlorid und auf Perchlorameisensäureäthyläther, $\left.\begin{matrix}COCl\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\} O$. Durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Acetylchlorid ein Phosphid zu erlangen, ist nicht gelungen.

Sulfoharnstoffderivate [3]), Phenylsenföl, C_6H_5NCS, und Triäthylphosphin verbinden sich unter starker Erwärmung mit einander nach folgender Gleichung:

$$(C_2H_5)_3\} P + C_6H_5NCS = CS\left\{\begin{matrix}NC_6H_5C_2H_5\\P(C_2H_5)_2\end{matrix}\right. .$$

Die Substanz, welche am besten durch Zusammenbringen der ätherischen Lösung beider Componenten dargestellt wird, krystallisirt in

1) Steiner, Berl. chem. Ges. 8, 1178. 2) Cloëz, Ann. chim. phys. (3) 17, 309. 3) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 36.

monoklinen Krystallen, welche eine beträchtliche Grösse erreichen können. Sie ist unlöslich in Wasser, wird dagegen von kaltem und heissem Alkohol in fast jedem Verhältniss aufgenommen. In kaltem Aether ist sie ebenfalls unlöslich, löslicher in heissem. Der Körper zeigt stark basische Eigenschaften und löst sich selbst in den verdünntesten Säuren, wobei nicht selten gut krystallisirende Salze entstehen, aus denen die Base durch vorsichtigen Zusatz von Kali oder Ammoniak abgeschieden wird. Das Chlorid, $CSNP(C_2H_5)_3C_6H_5 . HCl$, krystallisirt in prächtigen, oft zolllangen Nadeln von der Farbe des Schwefelcadmiums. In einer grösseren Menge Wassers gelöst, wird das Salz in Phenylsenföl und salzsaures Triäthylphosphin zerlegt. Aus der concentrirten Lösung scheidet Ammoniak den freien Harnstoffkörper ab; ist die Lösung verdünnt, und erhitzt man zum Sieden, so entsteht Phenylsulfocarbamid und Triäthylphosphin. Das Bromid gleicht dem Chlorid. Das salzsaure Platindoppelsalz bildet einen hellgelben, schwach krystallinischen Niederschlag. Ein salpetersaures Salz ist nicht zu erhalten, da Salpetersäure den Harnstoff unter Bildung von Phenylsenföl und Oxydirung der Phosphorbase zersetzt. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Substanz zu einem neuen Körper,

$$CS \begin{cases} NC_6H_5C_2H_5 \\ P(C_2H_5)_2 \end{cases} . CH_3J,$$

welcher in prachtvollen Nadeln von goldgelber Farbe krystallisirt. Das diesem Körper entsprechende Chlorid giebt mit Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirendes, ziemlich schwer lösliches Doppelsalz. Beim Behandeln der Jodmethylverbindung mit Silberoxyd entsteht das Hydrat

$$CS \begin{cases} NC_6H_5C_2H_5 \\ P(C_2H_5)_2 \end{cases} . OH,$$

welches mit Salzsäure und Platinchlorid das Platindoppelsalz regenerirt. Beim Kochen wird das Hydrat in Phenylsenföl und Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat zersetzt.

Aus Trimethylphosphin und Phenylsenföl entsteht ein der Aethylverbindung analoger Körper, welcher nicht zu krystallisiren scheint, jedoch ein krystallinisches Chlorid bildet.

Aus Allylsenföl und Triäthylphosphin entsteht eine dem Phenylkörper vollkommen ähnliche Verbindung, welche mit ungemeiner Leichtigkeit in wohlausgebildeten monoklinen Krystallen erhalten wird. Das Platindoppelsalz derselben ist ein hellgelber, schuppiger, seideglänzender Niederschlag, welcher in siedendem Wasser schmilzt.

Derivate der Phosphorsäure.

Die primären, secundären und tertiären Phosphine gehen, wie bereits angeführt wurde, durch Oxydation in sauerstoffhaltige Verbindungen über. Diese können als organische Abkömmlinge der dreibasischen

Phosphorsäure betrachtet werden, in welcher ein, zwei oder sämmtliche drei Hydroxyle durch einwerthige Kohlenwasserstoffradicale ersetzt sind, wie folgende Formeln der Methylverbindungen zeigen:

$$\underbrace{PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}}_{\text{Phosphorsäure.}}$$

$$\underbrace{PH_2CH_3}_{\text{Methylphosphin}} + 3O = \underbrace{PO\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases}}_{\text{Methylphosphinsäure.}}$$

$$\underbrace{PH(CH_3)_2}_{\text{Dimethylphosphin}} + 2O = \underbrace{PO\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}}_{\text{Dimethylphosphinsäure.}}$$

$$\underbrace{P(CH_3)_3}_{\text{Trimethylphosphin}} + O = \underbrace{PO\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}}_{\text{Trimethylphosphinoxyd.}}$$

Die Oxydationsproducte der primäsen Phosphinbasen sind zweibasische, diejenigen der secundären einbasische Säuren, während aus den tertiären Phosphinen Oxyde entstehen, welche einen schwach basischen Charakter besitzen.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor entstehen aus den Phosphinsäuren Säurechloride, z. B. aus Dimethyl- und Methylphosphinsäure die Chloride $PO\begin{cases}CH_3\\Cl\\Cl\end{cases}$ und $PO\begin{cases}CH_3\\CH_3.\\Cl\end{cases}$

In der Phenylphosphinsäure können die Wasserstoffatome des Phenyls durch die verschiedenartigsten Elemente und Radicale, wie NO_2, NH_2 etc. ersetzt werden, wodurch substituirte Phenylphosphinsäuren entstehen.

Wirkt statt des Sauerstoffs Schwefel oder Selen auf die tertiären Phosphine ein, so werden den Oxyden entsprechende Schwefel- und Selenverbindungen gebildet; aus Trimethylphosphin entsteht z. B. Trimethylphosphinsulfid, $PS\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$, und Trimethylphosphinselenid, $PSe\begin{cases}CH_3\\CH_3.\\CH_3\end{cases}$

$$\text{Methylphosphinsäure: } PO\begin{cases} CH_3 \\ OH. \\ OH \end{cases}$$

Die Methylphosphinsäure[1]) bildet eine weisse, dem Wallrath ähnliche Krystallmasse, welche hygroskopisch, aber nicht zerfliesslich ist. Sie schmilzt bei 105° und ist grösstentheils ohne Zersetzung flüchtig; bei sehr starkem Erhitzen entwickelt sich jedoch ein brennbares Gas, und es bleibt ein mit wenig Phosphorsäure gemengter kohliger Rückstand. Die Säure ist in Wasser leicht löslich; die Lösung röthet Lackmus und besitzt einen angenehm sauren Geschmack. In Alkohol ist sie ebenfalls löslich, etwas weniger in Aether.

Zur Darstellung der Säure wird ein langsamer Strom von Methylphosphin, wie es aus dem rohen Zinkdoppelsalz erhalten wird, in rauchende Salpetersäure geleitet. Der Gehalt des Methylphosphins an Phosphorwasserstoff, durch welchen anfangs kleine Explosionen entstehen, veranlasst die Anwesenheit von mehr oder weniger Phosphorsäure in dem Oxydationsproduct. Dieses wird daher, nachdem die Salpetersäure durch mehrfaches Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt ist, mit Bleioxyd gekocht, und das in Wasser unlösliche Bleisalz in Essigsäure gelöst, wobei phosphorsaures Blei zurückbleibt. Die essigsaure Lösung liefert nach der Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff und Abdampfen der Essigsäure auf dem Wasserbade, die Säure als ölige, bald erstarrende Masse.

Die Methylphosphinsäure bildet saure und neutrale Salze. Die ersteren entstehen bei der Einwirkung von kohlensauren Salzen auf die Säure, oder bei unvollkommener Sättigung derselben mit freien Basen, die zweiten durch vollständige Sättigung. Die sauren Salze reagiren sauer, die neutralen alkalisch. Die leicht löslichen Alkalisalze sind wenig krystallisationsfähig; die Ammoniaksalze hinterlassen beim Abdampfen die freie Säure. — Methylphosphinsaures Silber. Das saure Salz wird durch Sättigung der Säure mit Silberoxyd und Eindampfen bis zur Syrupconsistenz in schönen weissen Nadeln erhalten. In Berührung mit Wasser und selbst Alkohol wird es leicht in das neutrale Salz $CH_3PO_3Ag_2$ umgewandelt. Letzteres ist ein weisser, amorpher, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — Methylphosphinsaures Blei. Beim Kochen der wässerigen Säurelösung mit einer unzureichenden Menge Bleioxyd scheidet sich das neutrale Salz als weisses amorphes Pulver aus, während beim Erkalten der Flüssigkeit das saure Salz in langen, glänzenden, weissen Nadeln anschiesst, welche durch Wasser zerlegt werden. Das neutrale Salz CH_3PO_3Pb, welches ein weisses, in Wasser unlösliches, in Essigsäure lösliches Pulver bildet, wird auch durch Zer-

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 104.

setzung des Barytsalzes mit Bleizucker erhalten. Das Barytsalz, CH_3PO_3Ba, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt, Verdampfen zur Syrupconsistenz und Fällen mit Alkohol dargestellt, bildet ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver.

Methylphosphinsäurechlorid[1]), $PO\begin{cases}CH_3\\Cl\\Cl\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Methylphosphinsäure, welche langsam und in kleinen Portionen gemischt werden, und wird aus dem Reactionsproduct durch fractionirte Destillation gewonnen. Seine Bildung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CH_3(HO)_2PO + 2PCl_5 = CH_3POCl_2 + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Das Chlorid ist eine blendend weisse krystallinische Masse, welche bei 32° schmilzt und bei 163° siedet. Durch Wasser wird es mit explosiver Heftigkeit unter Bildung von Salzsäure und Methylphosphinsäure zersetzt; durch Alkohol entsteht Aethylchlorid. Ammoniak und Anilin wirken ebenfalls darauf ein.

Aethylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_2H_5\\OH\\OH\end{cases}$. Die Säure, ganz analog der Methylverbindung dargestellt, schmilzt bei 44° und lässt sich destilliren. Sie ist in Wasser, von dem sie anfangs schwer benetzt wird, ausserordentlich löslich. Das äthylphosphinsaure Silber, $C_2H_5PO_3Ag_2$, ist ein amorphes, gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser.

Isopropylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_3H_7\\OH\\OH\end{cases}$, bildet eine in Wasser und noch mehr in Alkohol lösliche, paraffinähnliche Masse, welche zwischen 60° und 70° schmilzt. Zur Darstellung wird salzsaures Isopropylphosphin mit rauchender Salpetersäure behandelt, das gelöste Product zur Entfernung der Phosphorsäure mit Ammoniak gesättigt, nach Zusatz von überschüssiger Essigsäure mit essigsaurem Blei gefällt, und die abfiltrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und abgedampft. Das Silbersalz, $C_3H_7PO_3Ag_2$, ist ein amorphes, weisses Pulver.

Isobutylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_4H_9\\OH\\OH\end{cases}$, auf dieselbe Weise wie die Propylverbindung erhalten, bildet ebenfalls eine paraffinartige, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, welche bei 100° schmilzt. Das Silbersalz, $C_4H_9PO_3Ag_2$, ist ein amorpher, weisser Niederschlag.

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 306.

Amylphosphinsäure, $PO\begin{cases} C_5H_{11} \\ OH \\ OH \end{cases}$. Zu ihrer Darstellung wird das Amylphosphin in eine Mischung von gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und einer Säure von 1,2 gegossen, da sich die Base bei Anwendung von rauchender Salpetersäure allein entzündet. Die Reinigung erfolgt auf dem angegebenen Wege. Die Säure scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden, rhombischen Blättchen aus, welche bei 160° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leichter löslich. Das Silbersalz, $C_5H_{11}PO_3Ag_2$, ist amorph.

Phenylphosphinsäure, Phosphenylsäure[1]) $PO\begin{cases} C_6H_5 \\ OH \\ OH \end{cases}$.

Die Säure bildet farblose, schiefe, rhombische, glasglänzende Blättchen, welche bei 158° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 23,2 Thle. Säure.

Die Phenylphosphinsäure entsteht durch Zersetzung von Phosphenyltetrachlorid, -chlorobromid oder -oxychlorid mit Wasser:

$$C_6H_5PCl_4 + H_2O = C_6H_5POCl_2 + 2HCl,$$
$$C_6H_5POCl_2 + 2H_2O = C_6H_5PO(OH)_2 + 2HCl.$$

Zu ihrer Darstellung trägt man am einfachsten das Chlorid in kleinen Mengen in Wasser ein, erwärmt und dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Entfernung der Salzsäure mehrmals auf dem Wasserbade ein, worauf die stark concentrirte Lösung die krystallinische Säure liefert.

Wird die Phenylphosphinsäure einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entweicht Wasser, während gleichzeitig der Pyrophosphorsäure ähnliche Phenylpyrophosphinsäuren entstehen, welche beim Auflösen in Wasser wieder in Phenylphosphinsäure übergehen. Beim raschen Erhitzen auf etwa 250° zerfällt die Säure in Benzol und Metaphosphorsäure:

$$C_6H_5PO(OH)_2 = PO_2OH + C_6H_6,$$

während beim Erhitzen mit Natronkalk Benzol und Phosphorsäure gebildet werden:

$$C_6H_5PO(OH)_2 + H_2O = PO(OH)_3 + C_6H_6.$$

Erhitzt man Phenylphosphinsäure mit Brom und Wasser auf 100°, so entsteht Dibrombenzol, Phosphorsäure und Bromwasserstoff:

$$C_6H_5PO(OH)_2 + 4Br + H_2O = C_6H_4Br_2 + PO(OH)_3 + 2HBr.$$

[1]) Michaelis, Ann. Chem. Pharm. **181**, 321.

Salze der Phenylphosphinsäure. Die Säure liefert zwei Reihen von Salzen und Aethern, von denen die sauren Aether sich wie einbasische Säuren verhalten. Neutrales phenylphosphinsaures Natron,

$$C_6H_5PO(ONa)_2 + 12\,H_2O,$$

wird durch Sättigen der freien Säure mit Natron bis zur alkalischen Reaction, Eindampfen auf dem Wasserbade und im Vacuum über Schwefelsäure in spiessigen Krystallen erhalten. Das saure Salz, $C_6H_5PO\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}$, aus der Säure und der entsprechenden Menge kohlensauren Natrons dargestellt, bildet prismatische, leicht verwitternde Krystalle. Die entsprechenden Kalisalze krystallisiren schlecht. Das neutrale und saure Kalksalz,

$$C_6H_5PO\,O_2Ca + H_2O \text{ und } (C_6H_5POOH)_2O_2Ca,$$

bilden weisse, glänzende Krystallblättchen. Saurer phenylphosphinsaurer Strontian, $(C_6H_5POOH)_2O_2Sr$, ist ein weisses Pulver. Das neutrale Zinksalz, $C_6H_5POO_2Zn + H_2O$, durch Neutralisiren einer concentrirten Säurelösung mit kohlensaurem Zink dargestellt, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Das Kupfersalz, $C_6H_5POO_2Cu$, dem Zinksalz analog dargestellt, ist ein dem kohlensauren Kupfer ähnliches Krystallpulver.

Aether und Aethersäuren der Phenylphosphinsäure.

Phenyläthylätherphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_2H_5\\OH\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf absoluten Alkohol:

$$C_6H_5PCl_4 + 3\,C_2H_5OH = PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_2H_5\\OH\end{cases} + 2\,C_2H_5Cl + 2\,HCl.$$

Sie bildet eine syrupdicke, farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche nicht unzersetzt destillirbar ist und mit Wasser in Phenylphosphinsäure und Alkohol zerfällt. Das Silbersalz, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_2H_5\\OAg\end{cases}$, ist frisch gefällt weiss, färbt sich jedoch bald dunkel.

Phenylphosphinsäurediäthyläther, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$, durch Einwirkung von Jodäthyl auf phenylphosphinsaures Silber dargestellt, ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche bei 267° siedet und einen eigenthümlichen, an Senföl erinnernden Geruch besitzt. Phenylphosphin-

säuredimethyläther, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}$, analog der Aethylverbindung dargestellt, ist eine bei 247⁰ siedende, ebenfalls farblose, dicke Flüssigkeit.

Phenolphenylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\OH\end{cases}$. Das Chlorid dieser Säure entsteht durch Einwirkung von 1 Molecül Phosphenyloxychlorid auf 1 Molecül Phenol und wird durch Wasser in die Säure übergeführt:

$$PO\begin{cases}C_6H_5\\Cl\\Cl\end{cases} + C_6H_5OH = PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\Cl\end{cases} + HCl.$$

$$PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\Cl\end{cases} + H_2O = PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\OH\end{cases} + HCl.$$

Das durch Erhitzen der beiden Substanzen erhaltene Product wird destillirt, das oberhalb 360⁰ Uebergehende mit Wasser gekocht, der feste Rückstand zur Entfernung von etwa gebildetem neutralem Aether in Ammoniak gelöst und die Säure durch Salzsäure abgeschieden. Dieselbe bildet haarfeine, lange Nadeln, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind, sie schmelzen bei 57⁰. Das Ammonsalz, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\ONH_4\end{cases}$, krystallisirt beim Stehen der ammoniakalischen Lösung in Säulen. Das Silbersalz, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\OAg\end{cases}$, wird aus Wasser in schönen seideglänzenden Nadeln erhalten. Phenylphosphinsäurediphenoläther, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases}$, bildet feine Nadeln, welche bei 63,5⁰ schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser, jedoch so leicht löslich in Alkohol und Aether, dass er nur daraus schwer krystallisirt erhalten werden kann. Der Aether entsteht neben Chlorbenzol bei der Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Phenol und kann auch durch Behandlung des letzteren mit Phosphenyloxychlorid dargestellt werden:

$$C_6H_5PCl_4 + 3\,C_6H_5OH = PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases} + C_6H_5Cl + HCl$$

$$PO\begin{cases}C_6H_5\\Cl_2\end{cases} + 2\,C_6H_5OH = PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases} + 2\,HCl.$$

Das Reactionsproduct von Phosphenyltetrachlorid und Phenol wird durch Destillation von Monochlorbenzol befreit, worauf die über 360⁰

siedende ölige Masse, welche beim Reiben mit einem Glasstab in einer Kältemischung erstarrt, aus heissem, wässerigem Alkohol umkrystallisirt wird. Durch rauchende Salpetersäure scheint aus dem Phenoläther eine flüssige Nitroverbindung zu entstehen; alkoholische Natronlauge zerlegt den Aether in seine Componenten, während er von wässeriger nicht angegriffen wird.

Phenylphosphinsäurechlorid, Phosphenyloxychlorid, $C_6H_5POCl_2$.

Dasselbe ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche bei 258° unter Bräunung siedet und einen schwachen, an Obst erinnernden, durchaus nicht unangenehmen Geruch besitzt. Das specif. Gewicht ist bei 20° = 1,375. Durch Wasser wird es in Salzsäure und Phenylphosphinsäure zerlegt. Das Chlorid entsteht durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft in Phosphenylchlorid und durch Einwirkung von Wasser oder von Hydroxyl enthaltenden Substanzen auf Phosphenyltetrachlorid:

$$C_6H_5PCl_2 + O = C_6H_5POCl_2$$
$$C_6H_5PCl_4 + H_2O = C_6H_5POCl_2 + 2HCl.$$

Dasselbe wird jedoch am zweckmässigsten durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das Tetrachlorid dargestellt, wobei ausserdem Schwefelsäurechlorid entsteht, welches durch ein- oder zweimalige Rectification fortgeschafft werden kann:

$$C_6H_5PCl_4 + SO_2 = C_6H_5POCl_2 + SO_2Cl_2.$$

Nitrophenylphosphinsäure[1]), Nitrophosphenylsäure, $PO\begin{cases}C_6H_4NO_2\\OH\\OH\end{cases}$. Die Säure krystallisirt aus Aether in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, aus Wasser in blumenkohlähnlichen Massen. Sie schmilzt bei 132° und erstarrt wieder bei 105°; über 100° erhitzt wird sie unter Explosion zersetzt. In feuchter Luft ist sie zerfliesslich, in Alkohol, sowie in Aether äusserst leicht löslich; die wässerige Lösung ist intensiv gelb gefärbt. Zur Darstellung der Säure wird 1 Thl. Phenylphosphinsäure mit 7 Thln. rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 100 bis 105° erhitzt und die Lösung des Productes, welches noch Phenylphosphinsäure enthält, in der Kälte mit kohlensaurem Baryt behandelt, wobei nur das Barytsalz der Nitrosäure in Lösung geht. Die freie Säure wird daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewonnen. Der neutrale nitrophospenylsaure Baryt, $PO\begin{cases}C_6H_4NO_2\\O_2Ba\end{cases} + 2H_2O$, bildet gelbe, lebhaft glänzende Blättchen, ist in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. 100 Thle.

1) A. Michaelis u. Benzinger, Berl. chem. Gesellsch. 8, 501. 1311.

Wasser lösen bei 22° 0·844 Thle., dagegen bei 100° nur 0·464 Thle. Salz. Das saure Salz, $(POC_6H_4NO_2 . O_2H)_2Ba + 2H_2O$, bildet weisse Blättchen; es krystallisirt schwieriger. Das Silbersalz, $PO\begin{cases}C_6H_4NO_2\\OAg\\OAg\end{cases}$, ist sehr schwer löslich in Wasser, aus welchem es in weissen Blättchen krystallisirt. Das Kalksalz ist ein weissgelbes, das Bleisalz ein weisses, amorphes Pulver.

Amidophenylphosphinsäure[1]), $PO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\OH\\OH\end{cases}$. Dieselbe bildet feine, weisse, glänzende Nadeln; beim Erhitzen schmilzt sie nicht; sie färbt sich bei 280° unter Zersetzung blaugrün; sie ist löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkokol und unlöslich in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,43 Thle., bei 100° 0,52 Thle. der Säure. Zu ihrer Darstellung wird Nitrophenylphosphinsäure mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Product mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, und das eingedampfte Filtrat mit Alkohol behandelt, welcher die Säure unter Zurücklassung einer rothen Substanz löst. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird dieselbe rein erhalten.

Wird die Amidophenylphosphinsäure mit Natronkalk destillirt, so zerfällt sie in Anilin und phosphorsaures Natron:

$$PO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\OH\\OH\end{cases} + 3NaOH = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + PO(ONa)_3 + 2H_2O.$$

Die Verbindung zeigt nur schwach basische Eigenschaften; sie löst sich zwar in Salzsäure, bildet jedoch damit keine krystallisirbaren Salze. Basen gegenüber verhält sie sich als eine ziemlich starke, zweibasische Säure. Das Silbersalz, $PO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\OAg\\OAg\end{cases}$, durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber dargestellt, ist ein gelbweisses Pulver. Das neutrale Bleisalz ist ein weisses, das Kupfersalz ein blaugrünes Pulver.

Diazophenylphosphinsäure, Diazophosphenylsäure[2]). Die freie Säure ist nicht bekannt. Das salpetersaure Salz, $PO\begin{cases}C_6H_4N_2NO_3\\OH\\OH\end{cases}$ $+ 3H_2O$, entsteht durch Behandlung einer heissen Lösung von Amidophenylphosphinsäure in Salpetersäure mit salpetriger Säure. Es scheidet sich beim Erkalten aus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Salpetersäure rein erhalten. Das Salz krystallisirt in gut ausgebil-

[1]) A. Michaelis und Benzinger, Berl. chem. Gesellsch. 9, 513.
[2]) A. Michaelis u. Benzinger, daselbst 9, 515.

deten, weissen Prismen, welche bei 188° schmelzen und, darüber erhitzt, explodiren. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich. Die wässerige Lösung ist intensiv gelb gefärbt. Ueber 130° erhitzt verliert es 2 Mol. Wasser; durch Kochen mit Natronlauge wird salpetersaures Natron gebildet, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Entstehung der freien Diazosäure, welche jedoch nicht isolirt werden kann. Die salpetersaure Diazophenylphosphinsäure verhält sich wie eine zweibasische Säure; die Salze sind gelb und roth gefärbt. Das Kalisalz, $C_6H_4N_3O_3PO_3K_2 + H_2O$, bildet feine, gelbe Nadeln. Das Barytsalz, $C_6H_4N_3O_3PO_3Ba + 3H_2O$, rothgelbe, glänzende Nadeln. Das Silbersalz ist ein schönes, rothes, amorphes Pulver.

Trichlortolylphosphinsäure[1]) $PO\begin{cases}C_7H_4Cl_3\\OH\\OH\end{cases}$. Die Säure bildet weisse, bis grauweisse Blättchen; sie schmilzt bei 190,5° und ist nicht unzersetzt destillirbar. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich. Die Säure entsteht aus Tolylphosphinchlorid, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\Cl_2\end{matrix}\right\}P$, welches in geringen Mengen, neben viel Stilben und Dibenzyl beim Durchleiten von Toluol und Dreifach-Chlorphosphor durch glühende Röhren erhalten wird. Die Tolylverbindung, welche nicht in reinem Zustande zu isoliren ist, wird zur Darstellung der Säure mit Wasser und dann mit Chlor behandelt.

Das Silbersalz, $PO\begin{cases}C_7H_4Cl_3\\OAg\\OAg\end{cases}$, ist ein weisses Pulver, welches sich am Lichte bräunt, löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Naphtylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_{10}H_7\\OH\\OH\end{cases}$.

Die Säure[2]), durch Behandlung von Naphtylphosphintetrachlorid, $C_{10}H_7PCl_4$, mit Wasser dargestellt, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 190° und wird bei stärkerem Erhitzen zuletzt unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle in Naphtalin und Metaphosphorsäure zerlegt. Das Silbersalz, $C_{10}H_7PO(OAg)_2$, fällt beim Vermischen von naphtylphosphinsaurem Ammon mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser Niederschlag aus, welcher am Licht bald schwarz wird.

[1]) A. Michaelis und Lange, Berl. chem. Gesellsch. 8, 502, 1313.
[2]) W. Kelbe, daselbst 9, 1051.

Dimethylphosphinsäure, $PO\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$.

Die Säure [1]) bildet eine paraffinartige, an der Luft braun werdende Krystallmasse, welche bei 76° schmilzt und bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig ist. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich; die Lösungen reagiren sauer.

Zur Darstellung der Dimethylphosphinsäure wird die Lösung von salzsaurem Dimethylphosphin mit rauchender Salpetersäure vermischt, wobei Erwärmung unter Entwickelung von salpetersauren Dämpfen eintritt. Die Lösung wird zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure eingedampft, letztere durch Erhitzen und durch Kochen mit Silberoxyd fortgeschafft, die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff von Silber befreit, und die Säure durch Abdampfen auf dem Wasserbade gewonnen.

Die Säure bildet nur eine Reihe von Salzen. Das dimethylphosphinsaure Silber, $(CH_3)_2PO_2Ag$, durch Sättigen der rohen, noch Salzsäure haltigen Säure mit Silberoxyd, Abdampfen der filtrirten Lösung und Fällung mit absolutem Alkohol dargestellt, bildet feine, verfilzte, weisse Nadeln, welche ausserordentlich löslich in Wasser, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol und Aether sind. Das dimethylphosphinsaure Blei, durch Kochen der Säurelösung mit überschüssigem kohlensaurem Blei dargestellt, bildet nach dem Verdunsten seiner Lösung auf dem Wasserbade einen klaren Firniss, welcher, mit einem harten Körper berührt, Neigung zum Krystallisiren zeigt. Das Barytsalz hat dieselben Eigenschaften.

Dimethylphosphinsäurechlorid [2]), $PO\begin{cases}CH_3\\CH_3\\Cl\end{cases}$, wird analog dem Monomethylphosphinsäurechlorid durch Einwirkung von 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Dimethylphosphinsäure dargestellt und durch fractionirte Destillation in reinem Zustande gewonnen. Die schön krystallisirende Substanz schmilzt bei 66° und siedet constant bei 204°. Durch Wasser wird das Chlorid in Dimethylphosphinsäure und Salzsäure zerlegt. Mit Ammoniak resp. Anilin entsteht das Amid resp. Anilid der Dimethylphosphinsäure.

Diäthylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\OH\end{cases}$. Dieselbe wird durch Behandlung von Diäthylphosphin mit Salpetersäure erhalten. Sie ist eine Flüssigkeit, welche selbst bei — 25° nicht fest wird. Das Silbersalz, $(C_2H_5)_2PO_2Ag$, bildet feine, verfilzte Nadeln.

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 108. [2]) Derselbe, daselbst 6, 306.

Diisopropylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_3H_7\\C_3H_7\\OH\end{cases}$, aus Diisopropylphosphin mittelst Salpetersäure dargestellt, ist eine in Wasser unlösliche, ölige Verbindung, deren Silbersalz eine theerartige Masse bildet.

Diisobutylphosphinsäure und Diamylphosphinsäure sind in Wasser unlösliche Oele, deren Silbersalze nicht krystallisiren.

Diphenylphosphinsäure[1]), $PO\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\OH\end{cases}$. Die Säure wird durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid und Behandeln des in Alkohol löslichen Theils des Products mit Wasser und Salpetersäure dargestellt. Es entsteht hierbei jedenfalls zunächst Diphenylphosphinchlorid nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2Hg + C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + C_6N_5HgCl,$$

welches durch Wasser zuerst in $(C_6H_5)_2POH$ und durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure in $(C_6H_5)_2POOH$ übergeführt wird.

Die Säure bildet schneeweisse sehr lange Nadeln; sie ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol leichter, in heissem Alkohol sehr leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 171°. In Ammoniak ist sie löslich und durch Säuren wieder fällbar. Das Silbersalz, $PO\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\OAg\end{cases}$, durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden, weissen Nadeln.

Triäthylphosphinoxyd, $(C_2H_5)_3PO$.

Dasselbe[2]) krystallisirt in schönen feinen Nadeln, welche eine beträchtliche Länge erreichen können. In Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältniss löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Oeltropfen ab, welche erst erstarren, nachdem jede Spur des Lösungsmittels ausgetrieben ist. Aether scheidet dasselbe ebenfalls als Flüssigkeit aus der alkoholischen Lösung ab. Das Oxyd schmilzt bei 44° und siedet bei 240° (corrig.).

Das Triäthylphosphinoxyd entsteht beim Erhitzen von Tetraäthylphosphoniumoxydhydrat und durch Einwirkung von Sauerstoff auf Triäthylphosphin. Es bildet sich daher sehr leicht als Nebenproduct bei der Darstellung des Triäthylphosphins. Nach Hofmann können die

1) A. Michaelis und Fr. Graeff, Berl. chem. Ges. 8, 1304.

2) A. Cahours und A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 1. A. W. Hofmann, ibid. Suppl. I, 7. Pebal, ibid. 120, 194. Crafts und Silva, Berl. chem. Ges. 4, 864.

Rückstände, welche bei der Bereitung der tertiären Phosphorbase aus Zinkäthyl und Dreifach-Chlorphosphor nach der Destillation der Chlorzinkverbindung mit Kali bleiben (S. 691), zu seiner Darstellung benutzt werden, indem man dieselben einfach der Destillation unterwirft; das übergehende Oxyd wird zunächst durch Eindampfen, dann durch Einwirkung von Aetzkali von Wasser befreit, und das erhaltene Product nochmals der Destillation unterworfen. Nach Carius erhitzt man zu seiner Darstellung Phosphor und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 160° und behandelt das Product mit Alkohol. Das Oxyd zeigt nur wenig Neigung, sich mit anderen Körpern zu vereinigen, liefert jedoch mit einigen Salzen Verbindungen. Die Jodzinkverbindung,

$$(C_2H_5)_3PO \,.\, ZnJ_2,$$

wird aus Alkohol in monoklinen Krystallen erhalten, welche bei 99° schmelzen. Durch Versetzen von einer gesättigten Lösung von Platinchlorid in absolutem Alkohol, mit dem wasserfreien Oxyd setzt sich die Platinverbindung, $(C_2H_5)_3PO \,.\, (C_2H_5)_3PCl_2 \,.\, PtCl_4$, in ebenfalls monoklinen Krystallen ab. Mit schwefelsaurem Kupfer bildet das Oxyd die Verbindung $CuSO_4 \,.\, 3(C_2H_5)_3PO$, spröde Krystalle von der Farbe des Eisenvitriols. Auch mit Goldchlorid entsteht ein krystallinisches Product. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure kann aus dem Oxyd eine äusserst zerfliessliche Krystallmasse erhalten werden, welcher nach Hofmann die Formel $(C_2H_5)_3PO + (C_2H_5)_3PCl_2$ zukommt, während nach Versuchen von Crafts und Silva andere Producte entstehen sollen.

Das Trimethylphosphinoxyd gleicht in jeder Beziehung der Aethylverbindung.

Triäthylphosphinsulfid, $(C_2H_5)_3PS$.

Die Verbindung [1]) bildet grosse, blendend weisse Krystalle des rhomboëdrischen Systems. Sie schmilzt bei 94° und erstarrt wieder bei 88°. Ueber den Siedepunkt des Wassers erhitzt, verflüchtigt sie sich rasch unter Verbreitung weisser Dämpfe und eines eigenthümlichen, unangenehmen, schwefelartigen Geruchs. In siedendem Wasser ist das Triäthylphosphinsulfid leicht löslich, und wird daraus beim Erkalten in prachtvollen Krystallen abgeschieden; Alkalien scheiden dasselbe ebenfalls aus seiner wässerigen Lösung ab. Noch leichter, als in Wasser, ist es in Alkohol und Aether, fast unbegrenzt in Schwefelkohlenstoff löslich, ohne jedoch aus diesen Lösungen gut zu krystallisiren. Das Sulfid entsteht beim directen Zusammenbringen von Schwefel mit der Phosphorbase,

1) A. Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **114**, 23. A. W. Hofmann, ibid. Suppl. **1**, 21.

wobei so starke Erwärmung eintritt, dass der Schwefel schmilzt. Es bildet sich ausserdem bei der Einwirkung einiger Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelstickstoff und Mercaptan auf Triäthylphosphin. Zur Darstellung trägt man Schwefelblumen in eine ätherische Lösung der Base ein, dampft, sobald kein Schwefel mehr gelöst wird, den Aether ab und zieht mit Wasser aus. Wird die alkoholische Lösung des Sulfids mit Quecksilberoxyd, salpetersaurem Silber oder essigsaurem Blei gekocht, so bildet sich Triäthylphosphinoxyd, während in wässeriger Lösung diese Reaction nicht stattfindet. Die Selenverbindung, der Schwefelverbindung analog dargestellt, bildet ebenfalls schöne Krystalle, welche bei 112^0 schmelzen.

Diäthylphenylphosphinoxyd[1], $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} PO$, durch Zersetzung des Diäthylphenylphosphindichlorids mit Wasser dargestellt, bildet farblose, durchsichtige Nadeln, welche bei 55 bis 56^0 schmelzen. Der Siedepunkt des Oxyds liegt bei 360^0. In Wasser ist es äusserst löslich und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Sein Geruch ist angenehm und erinnert an Obst. Die entsprechende Schwefelverbindung, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} PS$, welche durch dieselbe Einwirkung von Schwefel auf Diäthylphenylphosphin erhalten wird, krystallisirt ebenfalls.

Phosphenylige Säure: $C_6H_5PO_2H_2 = PO\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ OH \\ H \end{matrix}\right.$.

Die Säure[2] ist eine weisse, feste Substanz, welche in Blättchen krystallisirt. Sie schmilzt bei ungefähr 70^0 und erstarrt wieder bei 66^0. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer, in warmem sehr leicht löslich. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls löslich.

Sie entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Phosphenylchlorid nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5PCl_2 + 2H_2O = C_6H_5PO_2H_2 + 2HCl.$$

Diese Reaction ist der Bildung von phosphoriger Säure aus Dreifach-Chlorphosphor durchaus analog. Zu ihrer Darstellung lässt man Phosphenylchlorid langsam in Wasser tropfen, erwärmt die Flüssigkeit zum Sieden, filtrirt, dampft im Kohlensäurestrome ein, und reinigt die beim Erkalten ausgeschiedene Säure durch Abwaschen mit Wasser.

Die phosphenylige Säure wird durch oxydirende Substanzen, wie Quecksilberchlorid, schweflige Säure, leicht zu Phenylphosphinsäure oxydirt. Bei der Destillation zerfällt sie in Benzol, Metaphosphorsäure und Phenylphosphin, welches letztere jedoch nur in kleinen Mengen auftritt:

$$3C_6H_5PO_2H_2 = C_6H_5PH_2 + 2C_6H_6 + 2PO_3H.$$

[1] A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. **181**, 354. [2] Daselbst S. 303.

Bei der Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor entsteht Phosphinsäurechlorid, Phosphoroxychlorid, Dreifach-Chlorphosphor und Salzsäure:

$$PO\begin{cases}C_6H_5\\OH\\H\end{cases} + 2PCl_5 = PO\begin{cases}C_6H_5\\Cl\\Cl\end{cases} + POCl_3 + PCl_3 + 2HCl.$$

Die phosphenylige Säure ist einbasisch. Das Kalisalz,

$$C_6H_5PO_2HK + 2H_2O,$$

durch Versetzen der wässerigen Säurelösung mit Kalihydrat dargestellt, bildet kleine, weisse, glänzende Nadeln. Das Ammonsalz, $C_6H_5PO_2HNH_4$, bildet milchweisse Krystalle. Das Barytsalz, $(C_6H_5PO_2H)_2Ba + 4H_2O$, wird durch Neutralisation der wässerigen Säure mit Baryt dargestellt und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in schönen, schief rhombischen Krystallen ab. Das Bleisalz krystallisirt ebenfalls. Das Eisenoxydsalz bildet ein weisses, körniges Pulver.

Diphosphobenzol[1], $C_6H_5P_2OH$.

Dieses Derivat des Phenylphosphins, welches in seiner Zusammensetzung an die Diazokörper erinnert, ist ein schön gelbes Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Es hat einen phosphinartigen Geruch, bleibt an der Luft unverändert; beim Erhitzen verbrennt es mit starkem Rauch. Es löst sich in der Wärme in Salpetersäure zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Verdampfen Phosphorsäure und Phosphenylsäure hinterlässt. Zur Darstellung des Diphosphobenzols leitet man durch Kalihydrat getrocknetes, selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas in Phosphenylchlorid, wobei Salzsäure entweicht, während das Chlorid in eine zähe, gelbliche Flüssigkeit übergeht. Diese liefert beim Behandeln mit Wasser oder besser mit Alkohol die neue Verbindung, welche über Schwefelsäure getrocknet wird.

[1] Michaelis, Berl. chem. Ges. 8, 499.

Organische Arsenverbindungen.

Die hier abzuhandelnden Körper, an welche sich in einem folgenden Abschnitte die organischen Antimonverbindungen eng anschliessen, können den Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen an die Seite gestellt werden, wenn auch erhebliche Verschiedenheiten sie von diesen trennen. Die gemeinsamen Züge, welche alle diese Verbindungen aufweisen, sind dadurch bedingt, dass die ihnen zu Grunde liegenden Elemente vorzugsweise drei- oder fünfwerthig fungiren.

Historisches. Die Classe der organischen Arsenverbindungen ist verhältnissmässig genauer bekannt und erforscht, als die der Antimonverbindungen. Ueber die sogenannten Kakodylderivate liegen schon alte Angaben vor; das lange Zeit darüber ausgebreitete Dunkel wurde von Bunsen durch eine Reihe wahrhaft classischer Untersuchungen gründlich aufgehellt. Dieselben haben nicht nur für die metallorganischen Verbindungen, sondern für die Geschichte der Chemie eine fundamentale Bedeutung. Sie wurden zu einem Grundpfeiler der Radicaltheorie, und an ihnen hat sich im Laufe der folgenden Decennien die Idee und die Erkenntniss von der Valenz des Arsens und Antimons entwickelt. In der That hat Frankland [1]) im Jahre 1852 zuerst aus der Natur der organischen Verbindungen beider Elemente ihre Tendenz, sich mit drei oder fünf Aequivalenten anderer Elemente zu vereinigen, abgeleitet; er hat mit anderen Worten ausgesprochen, dass Arsen und Antimon drei- oder fünfwerthig fungiren. — Kolbe [2]) hat schon im Jahre 1848 zuerst das Radical Kakodyl als mit Methyl gepaartes Arsen, $(CH_3)_2As$, bezeichnet, worin „das Arsen vorzugsweise den Angriffspunkt für die Affinität des Sauerstoffs, Chlors, Schwefels etc. ausmacht“.

Die Kenntnisse der Arsenverbindungen wurden bald durch Entdeckung der den Kakodylderivaten entsprechenden Diäthylarsenverbindungen erweitert (Landolt, Cahours u. Riche). Zu diesen kamen noch das

[1]) Ann. Chem. Pharm. **85**, 368. [2]) Handwörterbuch d. Chem. **3**, 442 und **4**, 222 und Ann. Chem. Pharm. **75**, 211 u. **76**, 1.

Trimethyl- und das Triäthylarsin, welche ihrer Zusammensetzung nach dem Trimethylamin etc. entsprechen:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}As, \text{ Trimethylarsin.} \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N, \text{ Trimethylamin.}$$

Aus diesen tertiären Arsinen wurden durch directe Vereinigung mit Jodmethyl, resp. Jodäthyl Arsoniumverbindungen gewonnen, welche vollkommen dem Tetramethylammoniumjodür etc. correspondiren, wie dieses, mit feuchtem Silberoxyd starke Basen liefern u. s. w.:

$$\underbrace{(CH_3)_4\overset{v}{As}J}_{\text{Tetramethylarsonium-jodür}} \quad \text{und} \quad \underbrace{(CH_3)_4\overset{v}{As}OH}_{\text{Tetramethylarsoniumoxyd-hydrat.}}$$

entsprechend dem Tetramethylammoniumjodür, $(CH_3)_4NJ$, und dem Tetramethylammoniumoxydhydrat, $(CH_3)_4NOH$.

In anderer Richtung zeigen die genannten tertiären Arsine beträchtliche Abweichungen von den tertiären Aminen. Diese sind starke Basen, jene ohne basische Eigenschaften, dagegen fähig, sich mit 1 Atom Sauerstoff, Schwefel oder 2 Atomen Chlor, Brom und Jod zu Verbindungen des fünfwerthigen Arsens zu vereinigen. Sie sind gewissermaassen einem zweiwerthigen Elemente, z. B. Quecksilber, vergleichbar. Wie dieses, nur noch leichter, treten sie mit den obigen elektronegativen Elementen zu gesättigten Verbindungen zusammen, z. B.:

$$(CH_3)_3As + O = (CH_3)_3AsO \text{ etc.}$$

Die von Baeyer entdeckten und in mancher Hinsicht interessanten Monomethylarsenverbindungen, sowie einige Arsine mit dem Radical Phenyl, welche unlängst von Michaëlis dargestellt sind, haben die Kenntniss über diese Körperclasse mehr und mehr erweitert.

Wie sich aus obigen Bemerkungen ergibt, kann man einige Arsenverbindungen von dem Arsenwasserstoff ableiten z. B.:

$$H_3As. \qquad (CH_3)_3As. \qquad (C_2H_5)_3As.$$

Die einfacher zusammengesetzten Arsine, welche durch Substitution eines oder zweier Wasserstoffatome aus Arsenwasserstoff entstehen, z. B. $\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}As$ und $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}As$, welche also dem Methyl- und Dimethyl-Amin entsprechen würden, konnten bislang nicht dargestellt werden; wohl aber sind die correspondirenden Chlorverbindungen $\left.\begin{matrix}CH_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}\overset{III}{As}$ und $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}\right\}\overset{III}{As}$, genau bekannt, welche sich in ungezwungener Weise von dem Dreifach-Chlorarsen ableiten lassen. — Das Chlor kann in diesen Verbindungen sehr leicht durch andere elektronegative Atome ersetzt werden, z. B. durch Brom, Jod, Cyan, Sauerstoff etc.

Alle die Verbindungen, welche das dreiwerthige Arsen enthalten, werden leicht in solche des fünfwerthigen Arsens übergeführt, welche letztere in engstem Anschluss an jene abzuhandeln sind. Man kann viele der Körper, in welchen das fünfwerthige Arsen anzunehmen ist, mit der dreibasischen Arsensäure vergleichen, aus welcher durch Ersatz der Hydroxyle mittelst organischer Radicale Derivate entstehen, z. B.:

$$\underbrace{AsO\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Arsensäure}} \quad \underbrace{AsO\begin{matrix}CH_3\\OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Methylarsensäure}} \quad \underbrace{AsO\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\OH\end{matrix}}_{\text{Dimethylarsensäure}} \quad \underbrace{AsO\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}}_{\text{Trimethylarsinoxyd.}}$$

Diese Art der Ableitung erläutert sehr gut die Abhängigkeit der Basicität der Säuren von der Anzahl der, in die Arsensäure eingetretenen Radicale; man erkennt sofort, warum die Methylarsensäure zweibasisch, die Dimethylarsensäure einbasisch, das Trimethylarsinoxyd indifferenter Natur ist.

Die oben (vor. S.) erwähnten Arsoniumverbindungen, welche ebenfalls fünfwerthiges Arsen enthalten, lassen sich nicht direct mit einer anorganischen Arsen-Verbindung vergleichen, ebenso wenig das Kakodyl, $\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}$; man kennt weder ein Arsoniumjodür, H_4AsJ, noch einen Arsenwasserstoff von der Zusammensetzung As_2H_4; ein Analogon des letzteren ist wahrscheinlich der flüssige Phosphorwasserstoff, P_2H_4.

Ueber die Bildungsweisen aller Arsenverbindungen ist das Nähere bei ihrer Specialbeschreibung mitgetheilt.

Methylhaltige Arsenverbindungen.

Von den hierher gehörenden Körpern sind die Dimethylarsenverbindungen am längsten bekannt und am sorgfältigsten untersucht. Die Monomethylarsenverbindungen werden aus jenen dargestellt.

Methylarsenchlorid[1]), CH_3AsCl_2.

Dasselbe ist eine farblose, stark das Licht brechende, schwere und doch leicht bewegliche Flüssigkeit, in Wasser ziemlich löslich, ohne zersetzt zu werden; es siedet bei 133°. Sein Dampf greift die Schleimhäute furchtbar an, verursacht starke Anschwellungen des Gesichts und wirkt sehr giftig.

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **105**, 265 u. **107**, 272.

Zur Darstellung des Methylarsenchlorids dient die Kakodylsäure oder Dimethylarsensäure (s. weiter unten). Dieselbe wird längere Zeit mit Salzsäuregas erwärmt und liefert so neben Chlormethyl und Wasser das Chlorid nach der Gleichung:

$$\underbrace{(CH_3)_2AsO(OH)}_{\text{Kakodylsäure.}} + 3\,HCl = CH_3Cl + 2\,H_2O + CH_3AsCl_2$$

Das über Kalk destillirte Product wird, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, rectificirt. — Auch aus dem Kakodyltrichlorid (dem Chlorid der Kakodylsäure) kann das Methylarsenchlorid leicht dargestellt werden; jenes Trichlorid zerfällt beim Erwärmen auf 40° bis 50° geradeauf in Chlormethyl und Methylarsenchlorid:

$$(CH_3)_2AsCl_3 = CH_3Cl + CH_3AsCl_2.$$

Das Methylarsenchlorid vermag sich mit einem Molecül Chlor in der Kälte zu vereinigen; jedoch ist das, bei — 10° entstehende Methylarsentetrachlorid, CH_3AsCl_4, so unbeständig, dass es schon bei 0° in Chlormethyl und Arsenchlorid zerfällt:

$$CH_3AsCl_4 = CH_3Cl + AsCl_3.$$

Wird Schwefelwasserstoff zu Methylarsenchlorid unter Wasser geleitet, so bildet sich Methylarsensulfid (s. unten). — Durch Behandeln mit kohlensaurem Kali entsteht Methylarsenoxyd, CH_3AsO; bei Destillation mit Kalihydrat Kakodyloxyd, jedenfalls aus dem zuerst gebildeten Methylarsenoxyd nach der Gleichung:

$$4\,CH_3AsO = As_2O_3 + \underbrace{[(CH_3)_2As]_2O}_{\text{Kakodyloxyd.}}$$

Ein dem Methylarsenchlorid entsprechendes Methylarsenchlorobromid, $CH_3AsClBr$, hat nicht in reinem Zustande dargestellt werden können; es entsteht ohne Zweifel durch Spaltung des Dimethylarsenchlordibromids (s. weiter unten) neben Brommethyl nach folgender Gleichung:

$$(CH_3)_2AsClBr_2 = CH_3AsClBr + CH_3Br.$$

Methylarsenjodid [1], CH_3AsJ_2.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, welche bei 25° schmelzen und beim Erhitzen über 200° unzersetzt verflüchtigt werden; in Wasser ist es kaum, in Alkohol, Aether und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Zur Darstellung des Methylarsenjodids wird eine wässerige Lösung des Methylarsenoxyds, CH_3AsO, mit Jodwasserstoff behandelt:

$$CH_3AsO + 2\,HJ = CH_3AsJ_2 + H_2O.$$

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **107**, 285. Cahours, daselbst, **116**, 366.

Der gelbe Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Aus dem weiter unten beschriebenen Kakodyljodür entsteht das Methylarsenjodid durch Erwärmen mit Jod, indem Jodmethyl abgespalten wird:

$$(CH_3)_2AsJ + J_2 = CH_3AsJ_2 + CH_3J.$$

Dass ferner Methylarsenjodid durch Einwirkung von Jod auf Kakodyl selbst entsteht, beruht auf der primären Bildung von Kakodyljodür. — Concentrirte Salzsäure führt das Methylarsenjodid in das entsprechende Chlorid (vor. S.) über.

Methylarsenoxyd[1]), CH_3AsO.

Das Methylarsenoxyd, das Anhydrid der für sich unbekannten methylarsenigen Säure, $CH_3As(OH)_2$, setzt sich aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in grossen Würfeln ab, welche bald matt, porcellanartig werden; es schmilzt bei 95° und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser löst es sich ziemlich reichlich, in Alkohol, sowie in Aether sehr leicht; sein Geruch erinnert an den von *Asa foetida*.

Zu seiner Darstellung zersetzt man Methylarsenchlorid (S. 730), welches sich unter Wasser befindet, mit kohlensaurem Kali; da mit der Kohlensäure Dämpfe des giftigen Chlorids entweichen, so muss man mit grösster Vorsicht operiren. Die eingedunstete Masse wird mit absolutem Alkohol extrahirt, die Lösung im Kohlensäurestrom zur Trockne gebracht, und der Rückstand aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Die Bildung des Oxyds ergibt sich aus der Gleichung:

$$CH_3AsCl_2 + COO_2K_2 = CO_2 + 2KCl + CH_3AsO.$$

Concentrirte Salzsäure regenerirt sofort das Chlorid:

$$CH_3AsO + 2HCl = CH_3AsCl_2 + H_2O.$$

Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, leicht reducirbare Metalloxyde etc. führen das Methylarsenoxyd in Methylarsensäure über (s. diese). — Mit Chlor, welches auf die Oberfläche der Lösung des Oxyds in Schwefelkohlenstoff geleitet wird, vereinigt sich dasselbe zu einer amorphen Masse, welche sich sofort zersetzt und nach ihren Spaltungsproducten, Chlormethyl und Arsenoxychlorid, als Methylarsenoxychlorid, CH_3AsOCl_2, aufzufassen ist:

$$CH_3AsOCl_2 = CH_3Cl + AsOCl.$$

Brom und Jod verhalten sich dem Chlor entsprechend; die entstehenden Niederschläge erleiden augenblicklich Zersetzung.

Dass bei der Destillation des Methylarsenoxyds mit Kali neben arseniger Säure Kakodyloxyd entsteht, ist schon oben S. 731 angegeben.

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 107, 281.

Methylarsensulfid[1]), CH_3AsS, die dem Methylarsenoxyd correspondirende Verbindung, setzt sich aus einem Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff in glänzenden Blättchen oder Säulen ab; es löst sich gar nicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 110°, erstarrt jedoch erst bei viel niedrigerer Temperatur; sein Geruch erinnert an *Asa foetida*.

Das Methylarsensulfid wird durch Zuleiten von Schwefelwasserstoff zu Methylarsenchlorid, welches sich unter Wasser befindet, leicht dargestellt; die resultirende, halb flüssige, bald erstarrende Masse wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Auch das Methylarsenoxyd wird in wässeriger Lösung durch längere Behandlung mit Schwefelwasserstoff in das Sulfid übergeführt. Beide Bildungsweisen werden durch folgende Gleichungen erläutert:

$$CH_3AsCl_2 + H_2S = 2HCl + CH_3AsS$$

$$CH_3AsO + H_2S = H_2O + CH_3AsS.$$

Die alkoholische Lösung des Methylarsensulfids fällt aus Metallsalzlösungen die betreffenden Schwefelmetalle.

Methylarsensäure[2]), $CH_3AsOO_2H_2$.

Diese zweibasische Säure krystallisirt in grossen Blättern, welche aus verzweigten Nadeln bestehen; sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. — Zu ihrer Darstellung digerirt man die wässerige Lösung des Methylarsenoxyds mit Quecksilberoxyd in der Wärme; es entsteht methylarsensaures Quecksilberoxydul:

$$CH_3AsO + 2HgO = CH_3AsOO_2Hg_2.$$

Dasselbe wird durch Barytwasser zerlegt, und, nach Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, aus dem gebildeten Barytsalze durch vorsichtigen Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure die Methylarsensäure frei gemacht. — Auch aus dem Methylarsenchlorid oder -jodid kann man mittelst Silberoxyds das Silbersalz der Methylarsensäure gewinnen.

Die Salze der letzteren krystallisiren gut. Methylarsensaurer Baryt, $CH_3AsOO_2Ba + 5H_2O$, wird in farblosen Nadeln aus der verdünnten wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt; das wasserfreie Salz wird durch Eindunsten der wässerigen Lösung als Krystallmehl erhalten, welches leicht durch Aufnahme von Wasser in Krystallnadeln übergeht. — Methylarsensaures Silber, $CH_3AsOO_2Ag_2$, bildet kleine, beim Erhitzen verpuffende Krystalle.

Als Chloride der Methylarsensäure sind das Methylarsenoxychlorid, CH_3AsOCl_2, und das Methylarsentetrachlorid, CH_3AsCl_4, zu betrachten; beide sind ausserordentlich unbeständig: sie zerfallen leicht in Chlormethyl und Arsenoxychlorid resp. Arsenchlorid (vergl. S. 731 u. 732).

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **107**, 279. [2]) Derselbe, daselbst S. 289.

Dimethylarsen- oder Kakodyl-Verbindungen.

Von allen methylhaltigen Arsenverbindungen sind die Körper mit dem Radical Kakodyl oder Dimethylarsen, $(CH_3)_2As$, am vollständigsten untersucht. Das letztere fungirt, je nachdem Arsen drei- oder fünfwerthig ist, als ein- oder dreiwerthiges Radical.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Dimethylarsenverbindungen dient das durch Destillation eines Gemisches von arseniger Säure und essigsaurem Kali dargestellte Dimethylarsenoxyd oder Kakodyloxyd, $[(CH_3)_2As]_2O$ (s. weiter unten).

Dimethylarsenchlorid[1]), Kakodylchlorür, $(CH_3)_2AsCl$.

Dasselbe ist eine schwere farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruch, deren Dampf stark corrodirend auf die Schleimhäute wirkt; in Wasser ist es nicht, in Alkohol ziemlich löslich. Sein Siedepunkt liegt etwas über 100°; die Dampfdichte entspricht der oben gegebenen Formel.

Das Dimethylarsenchlorid wird am zweckmässigsten durch Destillation des Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorids, $[(CH_3)_2As]_2O \, . \, 2\,HgCl_2$, mit rauchender Salzsäure dargestellt und zwar so, dass man Dimethylarsenoxyd (s. d.) mit der mehrfachen Menge Salzsäure mischt, einen Ueberschuss von gepulvertem Quecksilberchlorid zusetzt und dann destillirt. Das übergegangene Oel wird mit Aetzkalk behandelt und nach nochmaliger Destillation mittelst Chlorcalciums getrocknet.

Wird Dimethylarsenoxyd für sich mit Salzsäure erhitzt, so bildet sich neben dem Chlorid immer Dimethylarsenoxychlorid (s. dieses) in grosser Menge.

Durch langsame Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf Dimethylarsenchlorid bilden sich Krystalle, deren Zusammensetzung nicht bekannt ist; vielleicht entsteht das Oxychlorid, $(CH_3)_2AsOCl$. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Dimethylarsenchlorid mit fahler Flamme; im Sauerstoff erwärmt, explodirt dasselbe. — Ebenso heftig wirkt Chlor darauf ein; wird die Reaction dadurch gemässigt, dass auf die Oberfläche einer Schwefelkohlenstofflösung des Chlorids Chlor geleitet wird, so entsteht das weiter unten beschriebene Dimethylarsentrichlorid:

$$(CH_3)_2AsCl + Cl_2 = (CH_3)_2AsCl_3.$$

Wird Brom zu der Schwefelkohlenstofflösung gesetzt, so entsteht das höchst unbeständige Dimethylarsenchlorbromid $(CH_3)_2AsClBr_2$.

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 37, 31 u. Baeyer, daselbst, 107, 262.

Durch Kochen mit Wasser wird das Dimethylarsenchlorid zersetzt unter Bildung des sogenannten Dimethylarsenoxychlorids:

$$6\,(CH_3)_2AsCl + [(CH_3)_2As]_2O$$

(s. weiter unten).

Das Chloratom des Dimethylarsenchlorids kann durch verschiedene Agentien leicht entzogen werden. Durch Erhitzen mit Zink auf 100° entsteht das Dimethylarsen, Kakodyl, $[(CH_3)_2As]_2$, neben Chlorzink. Durch Behandeln mit Kalilauge wird Dimethylarsenoxyd, $[(CH_3)_2As]_2O$, neben Chlorkalium erzeugt.

Das Dimethylarsenchlorid bildet mit einigen Metallchloriden Doppelsalze und verhält sich darin ähnlich dem Chlorammonium.

Dimethylarsen-Kupferchlorür[1]), $[(CH_3)_2AsCl]_2 . Cu_2Cl_2$, bildet körnige Krystalle, welche an der Luft, sowie durch Kochen mit Wasser zersetzt werden; es entsteht durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Dimethylarsenoxyd mit stark salzsaurem Kupferchlorür als voluminöser Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Salzsäure und mit Wasser im Vacuum getrocknet wird.

Dimethylarsen-Platinchlorid[2]), $[(CH_3)_2AsCl]_2 . PtCl_4$, wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Platinchlorid und von Dimethylarsenchlorid als rother Niederschlag erhalten.

Diese Verbindung erleidet in heisser wässeriger Lösung eine bemerkenswerthe Umwandlung; aus der gelben Lösung scheiden sich Nadeln ab, welche die Zusammensetzung $C_4H_{14}As_2PtCl_2O_2$ besitzen, und ein Mol. Wasser enthalten, welches erst bei 164° entweicht. Die wasserfreie Verbindung kann bis auf 284° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; sie verhält sich, wie das Chlorid einer Platinbase, man hat die Verbindung Kakoplatylchlorür genannt. Jedoch besitzt der Körper eher saure Eigenschaften. Die beiden Chloratome sind leicht durch andere elektronegative Atome oder Radicale zu ersetzen. So entsteht durch Erwärmen mit Bromnatriumlösung das Bromür, $C_4H_{12}As_2PtBr_2O . H_2O$, welches glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln bildet. Das durch Jodkaliumlösung erzeugte Kakoplatyljodür fällt in gelben, feinen Schuppen nieder; es ist in Wasser schwer löslich.

Durch Zersetzung des Kakoplatylchlorürs mit schwefelsaurem resp. salpetersaurem Silber entstehen neben Chlorsilber die entsprechenden Verbindungen, welche in Nadeln krystallisiren. — Die überaus grosse Beständigkeit aller dieser Körper schliesst die Annahme aus, dass dieselben, wie z. B. das wasserfreie Kakoplatylchlorür, $[(CH_3)_2As]_2O . PtCl_2$, Doppelsalze sind; vielmehr kann man sich vorstellen, dass Platin in

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 42, 22. [2]) Derselbe, daselbst S. 24 und Berzelius' Jahresber. 21, 501 ff.

die nähere Zusammensetzung eingetreten ist, was durch die Formel $(PtO)\begin{cases}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{cases}Cl_2$ erklärt wird.

Dimethylarsenbromid[1]), Kakodylbromür, $(CH_3)_2AsBr$, ist ein gelbes Oel, dem Chlorid (S. 734) sehr ähnlich. Zu seiner Darstellung destillirt man Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorid mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Auch durch directe Einwirkung von Brom auf Dimethylarsen kann dasselbe gewonnen werden:

$$[(CH_3)_2As]_2 + Br_2 = 2(CH_3)_2AsBr.$$

Das Verhalten des Dimethylarsenbromids ist dem des Chlorids analog; durch kochendes Wasser entsteht Dimethylarsenoxybromid:

$$6(CH_3)_2AsBr + [(CH_3)_2As]_2O;$$

durch Erhitzen mit Quecksilber auf 200 bis 300° gewinnt man Dimethylarsen neben Quecksilberbromür.

Dimethylarsenjodid[2]), Kakodyljodür, $(CH_3)_2AsJ$, ist ein leicht bewegliches Oel von hohem specif. Gewicht, in Wasser nicht, in Alkohol, auch in Aether leicht löslich; es siedet bei 160°, geht aber leicht mit Wasserdämpfen über und besitzt einen ekelerregenden Geruch. — Zu seiner Darstellung destillirt man Dimethylarsenoxyd mit concentrirter Jodwasserstoffsäure:

$$[(CH_3)_2As]_2O + 2HJ = H_2O + 2(CH_3)_2AsJ.$$

Das übergegangene Oel, welches wegen seines Gehaltes an krystallinischem Dimethylarsenoxyjodid leicht erstarrt, wird zur Zerstörung des letzteren noch einmal mit Jodwasserstoff destillirt, dann mittelst Aetzkalks von Säure befreit und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Kohlensäurestrom rectificirt.

Dimethylarsenjodid entsteht auch durch directe Vereinigung von Arsendimethyl mit Jod, sowie durch Behandeln des ersteren mit Jodäthyl oder Jodmethyl neben Arsoniumverbindungen (s. S. 738 und weiter unten).

In seinem Verhalten zeigt das Jodid sich ganz dem Chlorid und Bromid analog. Mit Quecksilberchloridlösung behandelt, geht dasselbe in Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorid über.

Dimethylarsenfluorid[3]), Kakodylfluorür, $(CH_3)_2AsF$, welches durch Destillation von Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorid mit concentrirter Flusssäure erzeugt wird, geht dabei als eine schwere, in Wasser unlösliche, aber durch dieses zersetzliche Flüssigkeit über, welche widerlich riecht und Glas corrodirt.

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 37, 38; auch 42, 26. [2]) Derselbe, daselbst 37, 35. [3]) Derselbe, daselbst S. 38.

Dimethylarsencyanid[1]), Kakodylcyanür, $(CH_3)_2AsCN$, bildet grosse, glänzende und sublimirbare Prismen, welche bei 33° schmelzen; es siedet bei 140° und besitzt die normale Dampfdichte 4,63 (berechnet 4,55). In Wasser ist das Cyanid kaum, in Alkohol, sowie in Aether, leicht löslich. Seine höchst giftigen Eigenschaften erschweren das Arbeiten mit dieser Verbindung ausserordentlich, da geringe Mengen seines Dampfes schon Bewusstlosigkeit bewirken können.

Das Dimethylarsencyanid wird durch Destillation von Dimethylarsenoxyd mit concentrirter Blausäure dargestellt; das mit den Wasserdämpfen übergehende, bald erstarrende Oel wird nach dem Trocknen durch Rectification im Kohlensäurestrom und durch Umkrystallisiren gereinigt. — Auch durch Erwärmen von unreinem, kakodylhaltigem Dimethylarsenoxyd mit einer concentrirten Cyanquecksilberlösung wird unter Abscheidung von Quecksilber Dimethylarsencyanid gebildet:

$$[(CH_3)_2As]_2 + Hg(CN)_2 = 2(CH_3)_2AsCN + Hg.$$

Gleichzeitig wird auch das Dimethylarsenoxyd zersetzt im Sinne der Gleichung:

$$[(CH_3)_2As]_2O + Hg(CN)_2 = 2(CH_3)_2AsCN + HgO.$$

Das entstehende Quecksilberoxyd führt einen Theil des Dimethylarsenoxyds in Kakodylsäure über (s. diese S. 742). Bemerkenswerth ist, dass reines Kakodyloxyd mit Cyanquecksilber kein Dimethylarsencyanid liefert.

Dimethylarsen[2]), Kakodyl, $[(CH_3)_2As]_2$.

Dasselbe ist in der rauchenden Flüssigkeit Cadet's (s. folg. S.) enthalten; von Bunsen wurde es zuerst in reinem Zustande dargestellt. — Das Dimethylarsen ist bei gewöhnlicher Temperatur eine klare, stark das Licht brechende Flüssigkeit, welche bei 170° siedet; bei — 6° erstarrt es zu rectangulären Prismen. In Wasser ist dasselbe nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Die obige Molecularformel ist durch seine Dampfdichte erhärtet. — Wegen seiner ausserordentlich grossen Oxydirbarkeit müssen alle Operationen bei vollkommenem Luftabschlusse vorgenommen werden.

Zur Darstellung des Dimethylarsens, welche wegen der leichten Zersetzbarkeit desselben recht schwierig ist, digerirt man dünne, blanke Zinkblechschnitzel mit trocknem Dimethylarsenchlorid bei etwa 100° in einem kleinen, mit Kohlensäure gefüllten Apparat (über dessen Construction s. Bunsen's Abhandlung S. 29). Das Zink löst sich auf; das Product ist eine weisse, feste Salzmasse, aus welcher durch ausgekochtes Wasser das entstandene Chlorzink entfernt wird, während Dimethylarsen zurückbleibt. Dasselbe wird sorgfältig getrocknet, wiederholt mit Zink

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 37, 23 ff. [2]) Derselbe, daselbst 42, 25 ff.

digerirt und dann mit Wasser behandelt; schliesslich wird es im Kohlensäurestrom rectificirt. Das Dimethylarsen kann endlich durch Krystallisiren bei niederer Temperatur rein gewonnen werden.

Statt des Zinks können auch andere Metalle, wie Zinn, Eisen und Quecksilber, jedoch mit weniger gutem Erfolg, angewandt werden.

In geringen Mengen entsteht ferner das Dimethylarsen bei der Einwirkung [1]) von Jodmethyl auf Arsennatrium neben Trimethylarsin (s. dieses). Endlich ist dasselbe immer in dem rohen Alkarsin (s. unten) enthalten.

Das Dimethylarsen ist durch ausserordentlich grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. Bei sehr spärlichem Luftzutritt entsteht durch Oxydation Dimethylarsenoxyd und Dimethylarsensäure; bei reichlichem Zutreten von Luft entzündet es sich und liefert arsenige Säure, Kohlensäure und Wasser als Verbrennungsproducte. — Eine eigenthümliche Verbindung, Erythrarsin [2]), entsteht, wenn Sauerstoff zu Dimethylarsen so langsam geleitet wird, dass keine Entzündung eintritt.

Das Erythrarsin, welches auch durch Zerlegen von Dimethylarsenoxyd in glühenden Röhren erzeugt wird, ist ein rothes amorphes Pulver mit Stahlglanz, gewöhnlich mit Arsen verunreinigt; seiner muthmaasslichen Zusammensetzung entspricht die Formel $As_6(CH_3)_4O_3$. — Wie mit Sauerstoff, so vereinigt sich das Dimethylarsen auch mit Schwefel zu Dimethylarsensulfid resp. -disulfid (s. diese). — Chlor wirkt sehr heftig ein, bei gemässigter Reaction entsteht Dimethylarsenchlorid, resp. -trichlorid; analog verhalten sich Brom und Jod. — Salpetersäure führt das Dimethylarsen in salpetersaures Dimethylarsenoxyd über.

Mit den Chlorüren, Bromüren oder Jodüren von Alkoholradicalen tritt Dimethylarsen derart in Wirkung, dass neben den Chloriden, Bromiden etc. der Arsoniumverbindungen (s. diese) die Chloride etc. von Dimethylarsen entstehen, z. B:

$$[(CH_3)_2As]_2 + 2\,C_2H_5Cl = \underbrace{(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsCl}_{\text{Dimethyldiäthylarsoniumchlorid.}} + (CH_3)_2AsCl$$

Wird Dimethylarsen in einem Gefäss über Quecksilber stark, auf 400° bis 500°, erhitzt, so zerfällt es in Arsen und ein Gemenge von 2 Vol. Grubengas uud 1 Vol. Aethylen nach der Gleichung:

$$[(CH_3)_2As]_2 = As_2 + 2\,CH_4 + C_2H_4.$$

Dimethylarsenoxyd [3]), Kakodyloxyd, Alkarsin, $[(CH_3)_2As]_2O$.

Dasselbe wurde in unreinem Zustande von Cadet 1760, von Bunsen als „Parakakodyloxyd" rein dargestellt und untersucht; es ist als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Dimethylarsenverbindungen von besonderer Wichtigkeit.

[1]) Cahours u. Riche, Ann. Chem. Pharm. 92, 361. [2]) Derselbe, daselbst 42, 41. [3]) Derselbe, daselbst 37 6. ff. u. 42, 15. Bunsen unterschied zwei isomere Kakodyloxyde.

Das Dimethylarsenoxyd ist ein helles, in Wasser nicht, in Alkohol sowie in Aether leicht lösliches Oel von widrigem Geruch; bei — 25^0 erstarrt es krystallinisch, gegen 150^0 siedet es unverändert; seine Dampfdichte entspricht der obigen Formel. Sein specif. Gewicht bei 15^0 ist 1,462. Die Dämpfe der Verbindung besitzen keine nachhaltige giftige Wirkung, wenn sie auch in hohem Grade Uebelkeit erregen.

Zur Darstellung des Dimethylarsenoxyds unterwirft man ein Gemenge gleicher Theile arseniger Säure und entwässerten essigsauren Kalis (am besten in Portionen von 1,5 Kg) der Destillation; man erhitzt die Retorte im Sandbade und leitet die Dämpfe durch ein Kühlrohr in eine Vorlage unter Wasser; die dabei auftretenden giftigen Gase müssen dann durch ein Abzugsrohr ins Freie geleitet werden. Das Product, ein an der Luft rauchendes und entzündliches Oel, welches früher als „rauchende Flüssigkeit Cadet's" bezeichnet wurde, muss unter Vermeidung von Luftzutritt von dem aufschwimmenden Wasser getrennt werden, und wird sodann in der früher S. 734 beschriebenen Weise mit Salzsäure und Quecksilberchlorid in Dimethylarsenchlorid übergeführt. Aus diesem wird das reine [1]) Dimethylarsenoxyd dargestellt und zwar so, dass man zu dem, unter Wasser befindlichen Chlorid Kalilauge setzt und gelinde erwärmt; das nach der Gleichung

$$2\,(CH_3)_2AsCl + 2\,KOH = 2\,KCl + [(CH_3)_2As]_2O + H_2O$$

entstandene Dimethylarsenoxyd wird mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Die Entstehung desselben durch Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$4\,CH_3COOK + As_2O_3 = [(CH_3)_2As]_2O + 2\,COO_2K_2 + 2\,CO_2.$$

Das Rohproduct enthält immer wechselnde Mengen Dimethylarsen, daher es an der Luft stark raucht, ja sogar sich entzünden kann. Das reine Oxyd, identisch mit Bunsen's Parakakodyloxyd, raucht nicht, wird aber bei Zutritt von Luft allmälig in Kakodylsäure übergeführt; die gleiche Umwandlung bewirkten leicht reducirbare Metalloxyde, z. B. Quecksilberoxyd, sowie auch Salpetersäure. — Die Haloïde wirken heftig auf das Dimethylarsenoxyd ein, durch Chlor und Brom erfolgt Entzündung; Jod löst sich darin auf unter Bildung einer krystallisirenden Verbindung.

Durch Destillation mit concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure entsteht neben dem Dimethylarsenchlorid oder -bromid vorwiegend Dimethylarsenoxychlorid resp. -bromid (s. unten), durch Erhitzen mit Jodwasserstoff dagegen Dimethylarsenjodid (S. 736).

Wird trockne Salzsäure in das Oxyd eingeleitet, so entstehen unter starker Wärmeentwickelung zwei Schichten, von denen die obere Chlorkakodyl, die untere vermuthlich ein wasserhaltiges Dimethylarsenchlorid ist.

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **107**, 282, Anmerkung.

Anderen Säuren gegenüber verhält sich das Dimethylarsen wie eine schwache Base, indem es salzartige Verbindungen bildet; die Zusammensetzung derselben ist noch nicht ermittelt. Das durch Behandeln mit Schwefelsäure entstehende schwefelsaure Dimethylarsenoxyd krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, reagirt sauer und riecht widerlich. Durch verdünnte Salpetersäure gewinnt man ein dickflüssiges Oel, welches durch Erwärmen in Kakodylsäure umgewandelt wird. Die Salpetersäure ist darin nur lose gebunden, denn durch Zusatz von salpetersaurem Silber [1]) erhält man die Doppelverbindung

$$[(CH_3)_2As]_2O \,.\, 2\,AgONO_2$$

als körnigen, aus mikroskopischen Octaëdern bestehenden Niederschlag.

Die Verbindung des Dimethylarsenoxyds mit Quecksilberchlorid [2]), $[(CH_3)_2As]_2O \,.\, 2\,HgCl_2$, ist besonders charakteristisch; sie krystallisirt in glänzenden Schuppen oder bei langsamer Abscheidung in rhombischen Tafeln, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer (1 Thl. erfordert 476 Thle.), in heissem leicht löslich, bei längerem Kochen tritt jedoch Zersetzung ein; auch in heissem Alkohol löst sich die Verbindung leicht. — Zur Darstellung derselben vermischt man die alkoholischen Lösungen von Dimethylarsenoxyd und Quecksilberchlorid. Da auch das Dimethylarsenchlorid beim Behandeln mit Quecksilberchlorid die obige Verbindung liefert, so kann man zweckmässig die „rauchende Flüssigkeit Cadet's" mit concentrirter Salzsäure und Sublimat digeriren; die sich ausscheidenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Dass durch Erhitzen der Doppelverbindung mit concentrirter Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure Dimethylarsenchlorid resp. -bromid entsteht, ist schon oben angegeben. — Durch Behandeln der Verbindung mit Kalilauge bildet sich zuerst Quecksilberoxyd, welches auf Dimethylarsenoxyd unter Bildung von Kakodylsäure einwirkt; das hierbei durch Reduction erzeugte Quecksilber führt sodann den noch vorhandenen Sublimat in Calomel über.

Das der obigen Doppelverbindung correspondirende Dimethylarsenoxyd-Quecksilberbromid, $[(CH_3)_2As]_2O \,.\, 2\,HgBr_2$, wird, wie jene, dargestellt und als krystallinisches Pulver erhalten.

Als Doppelverbindungen des Kakodyloxyds sind das schon früher erwähnte Oxychlorid resp. Oxybromid und Oxyjodid zu betrachten:

Dimethylarsenoxychlorid [3]), $[(CH_3)_2As]_2O \,.\, 6\,(CH_3)_2AsCl$, ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 109° siedet. Die Dampfdichte, welche 5,46 beträgt, liefert den Beweis, dass die Verbindung nicht als solche im Dampfzustand existirt, sondern in ihre Componenten zerfällt. — Sie entsteht durch wiederholte Destillation von Dimethylarsen-

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 42, 19. [2]) Derselbe, daselbst 37, 41.
[3]) Derselbe, daselbst 37, 49; als „basisches Chlorkakodyl" beschrieben.

oxyd mit mässig concentrirter Salzsäure, sowie auch durch längeres Kochen des Dimethylarsenchlorids mit Wasser. Das über Kreide destillirte Product wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium noch im Kohlensäurestrom rectificirt. — Das entsprechende Dimethylarsenoxybromid wird auf dieselbe Weise dargestellt; es ist eine gelbliche, rauchende Flüssigkeit. — Dimethylarsenoxyjodid[1], $[(CH_3)_2As]_2O \cdot 6\,(CH_3)_2AsJ$, bildet rhombische, unter 100° schmelzende Tafeln, welche im Wasser gar nicht, in heissem Alkohol leicht löslich sind; dasselbe raucht stark an der Luft, entzündet sich sogar zuweilen. — Das Oxyjodid kann durch Zusammenbringen von Dimethylarsenoxyd und -jodid und nachherigen Zusatz von Wasser gewonnen werden; es entsteht auch neben Dimethylarsenjodid (s. S. 736) durch Destillation von Kakodyloxyd mit Jodwasserstoff; die in dem Oel enthaltenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt oder können auch in einer Kohlensäureatmosphäre rectificirt werden.

Dimethylarsensulfid[2], Kakodylsulfür, $[(CH_3)_2As]_2S$.

Diese dem Dimethylarsenoxyd entsprechende Schwefelverbindung ist eine schwere, farblose, in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether sehr leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei — 40° noch nicht erstarrt und im Kohlensäurestrom unzersetzt zu destilliren ist; an der Luft erwärmt, entzündet sie sich. Der Geruch derselben erinnert an Mercaptan und zugleich an Kakodyl.

Das Dimethylarsensulfid wird durch mehrmalige Destillation von Dimethylarsenchlorid oder -oxyd mit einer Lösung von Bariumsulfhydrat als Oel gewonnen, welches, von anhaftendem Schwefelwasserstoff durch Digeriren mit kohlensaurem Blei befreit, nach dem Trocknen mittelst Chlorcalciums in einer Kohlensäureatmosphäre rectificirt wird. Bei allen diesen Operationen hat man den Zutritt von Luft sorgfältig zu vermeiden. — Das Sulfid entsteht auch unter Abscheidung von Schwefel durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von Kakodylsäure:

$$2\,(CH_3)_2AsOOH + 3\,H_2S = [(CH_3)_2As]_2S + 4\,H_2O + S_2.$$

Das Dimethylarsensulfid wird durch den Sauerstoff der Luft in Kakodylsäure unter gleichzeitiger Bildung von Dimethylarsendisulfid (s. folg. S.) übergeführt. Letzteres wird durch directe Vereinigung des Sulfids mit Schwefel erzeugt; Selen wird ebenfalls von dem Dimethylarsensulfid aufgenommen.

Durch Einwirkung von Salzsäure wird aus dem Sulfid Dimethylarsenchlorid regenerirt, durch Schwefelsäure entsteht schwefelsaures Kakodyloxyd. — Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösung von Dimethylarsensulfid mit salpetersaurem Kupferoxyd krystallisirt die Verbindung $[(CH_3)_2As]_2S \cdot 3\,CuS$ in glänzenden Octaëdern aus.

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **37**. 54. [2]) Derselbe, daselbst **37**, 16.

Dimethylarsendisulfid [1]), Kakodylsulfid, $[(CH_3)_2As]_2S_2$, krystallisirt aus Alkohol in grossen, wasserhellen, rhombischen Tafeln von widrigem Geruch, welche bei 50° schmelzen und, höher erhitzt, Zersetzung erleiden. In Wasser ist dasselbe gar nicht, in Aether kaum, in Alkohol, auch in Salzsäure, leicht löslich. — Zu seiner Darstellung wird das Dimethylarsensulfid mit der berechneten Menge Schwefelblumen erwärmt; beim Erkalten der entstehenden Lösung scheidet sich das Disulfid in Schuppen aus, und wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Dasselbe wird auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Kakodylsäurelösung gewonnen; bei Anwendung einer wässerigen Lösung entsteht das Monosulfid (s. vor. S.), welches, in Alkohol gelöst, durch Aufnahme von Schwefel in Disulfid übergeht. — Dass letzteres aus jenem auch durch Oxydation gebildet wird, ist oben erwähnt.

Das eine Schwefelatom wird dem Disulfid leicht entzogen; Quecksilber führt die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur in Dimethylarsensulfid, bei 200° in Dimethylarsen über. — Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, Bleisuperoxyd, wandeln das Disulfid in Kakodylsäure um. — Durch Vermischen desselben mit alkoholischen Metallsalzlösungen erhält man Fällungen von thiokakodylsauren Salzen (s. Thiokakodylsäure).

Ein drittes Sulfid [2]), vielleicht Dimethylarsentrisulfid, scheint noch zu bestehen; man gewinnt nämlich durch Auflösen eines Mol. Schwefel in 1 Mol. Dimethylarsensulfid Krystalle, welche jedoch leicht unter Abspaltung von Schwefel zerlegt werden.

Dimethylarsenselenid [3]), $[(CH_3)_2As]_2Se$, dem Sulfid correspondirend, ist eine gelbliche, penetrant riechende Flüssigkeit von hohem Siedepunkte, mit Wasserdämpfen destillirbar; in Wasser ist sie nicht, in Alkohol leicht löslich. — Die Darstellung der Verbindung ist analog der des Sulfids; sie gelingt durch wiederholte Destillation von Dimethylarsenchlorid mit einer wässerigen Lösung von Selennatrium. Die Reinigung des, vor Luftzutritt zu schützenden Products geschieht genau so, wie die des Sulfids (vor. S.).

Dimethylarsensäure [4]), Kakodylsäure (Alkargen), $(CH_3)_2\overset{v}{As}OOH$.

Diese einbasische Säure, auf deren Entstehung wiederholt hingewiesen ist, krystallisirt aus Alkohol in schiefen, rhombischen, zerfliesslichen Säulen, welche in Wasser sehr leicht mit saurer Reaction löslich sind; sie ist geruchlos, nicht giftig. Bei 200° schmilzt sie; die flüssige Masse erstarrt aber erst gegen 90°; über 200° erhitzt, erleidet sie Zersetzung.

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 46, 16; nach Bunsen als Doppelverbindung: $[(CH_3)_2As]_2S + [(CH_3)_2As]_2S_3$ zu betrachten. [2]) Derselbe, daselbst 46, 22. [3]) Daselbst 37, 21. [4]) Daselbst 46, 2 ff.

Zur Darstellung der Kakodylsäure trägt man allmälig zu Dimethylarsenoxyd, welches sich unter Wasser befindet, Quecksilberoxyd unter Vermeidung eines Ueberschusses ein. Dasselbe wird zu Quecksilber reducirt; etwa entstandenes dimethylarsensaures Quecksilberoxydul kann durch Zusatz von Kakodyloxyd zersetzt werden. Die Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$[(CH_3)_2As]_2O + 2\,HgO + H_2O = 2\,(CH_3)_2AsOOH + Hg_2.$$

Die, durch Eindunsten der vom Quecksilber abgegossenen Lösung, erhaltenen Krystalle werden aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Auch andere leicht reducirbare Metalloxyde, wie Silber- und Goldoxyd bewirken die Umwandlung des Kakodyloxyds in die Säure. (Ueber die anderen Entstehungsweisen der letzteren vergl. S. 738, 739 u. ff.

Die Dimethylarsensäure ist Oxydationsmitteln gegenüber durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet; sie wird von rauchender Salpetersäure, sowie von Königswasser nicht verändert. Beim Erhitzen mit trockner Chromsäure erfolgt jedoch Zersetzung unter Explosion.

Starke Reductionsmittel führen dieselbe in Verbindungen des dreiwerthigen Arsens über; durch Erhitzen mit phosphoriger Säure wird Kakodyloxyd gebildet, welches auch beim Kochen der wässerigen Säurelösung mit Zink neben dimethylarsensaurem Zink erzeugt wird. Zinnchlorür führt die Säure in Dimethylarsenchlorid über. — Fünffach-Chlorphosphor [1]) wirkt sehr heftig auf Dimethylarsensäure ein; glatter verläuft die Reaction, wenn die Säure zuvor in absolutem Aether gelöst wird. Das Product derselben, Dimethylarsentrichlorid, scheidet sich in höchst unbeständigen Blättchen ab; es wird nach folgender Gleichung gebildet:

$$(CH_3)_2AsOOH + 2\,PCl_5 = (CH_3)_2AsCl_3 + 2\,POCl_3 + HCl.$$

Demnach ist das Trichlorid als Dimethylarsensäurechlorid zu betrachten (über seine Eigenschaften etc. s. unten).

Wird Dimethylarsensäure in concentrirter Salzsäure gelöst und über Schwefelsäure und Aetzkalk eingedunstet, so erhält man die von Bunsen „basisches Kakodylsuperchlorid“ genannte Verbindung, der die wahrscheinliche Zusammensetzung, $(CH_3)_2As(OH)_2Cl$, zukommt (s. weiter unten). Wirkt Salzsäuregas in der Wärme auf Kakodylsäure ein, so bildet sich, neben Chlormethyl, Methylarsenchlorid (s. S. 731). Concentrirte wässerige Brom- resp. Fluorwasserstoffsäure verhalten sich genau der Salzsäure entsprechend.

Salze der Dimethylarsensäure [2]). Dieselben sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren meistens schwierig. Schwefelwasserstoff führt sie in thiokakodylsaure Salze über. — Die Alkalisalze werden in zerfliesslichen Nadelaggregaten erhalten. Dimethylarsensaures Silber,

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 107, 263. [2]) Bunsen, das. 46, 12 ff.

$(CH_3)_2AsOOAg$, wird durch Eindampfen der wässerigen Säurelösung mit überschüssigem Silberoxyd und Behandeln des Rückstandes mit heissem Alkohol aus letzterem in concentrisch gruppirten Nadeln gewonnen. Eine Doppelverbindung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Kakodylsäure und salpetersaurem Silber; sie bildet glänzende Blättchen von der Zusammensetzung: $(CH_3)_2AsOOAg \,.\, NO_2OAg$. Ein saures Silbersalz,

$$(CH_3)_2AsOOAg \,.\, 2\,(CH_3)_2AsOOH,$$

entsteht durch Eindampfen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Silber; aus dem Rückstande erhält man dasselbe in Nadeln.

Dimethylarsensaures Quecksilberoxyd, durch Auflösen von Quecksilberoxyd in wässeriger Säure darzustellen, bildet wollige Nadeln; beim Eindampfen seiner Lösung entstehen leicht basische Salze. — Eine Verbindung von der Zusammensetzung $(CH_3)_2AsOOH \,.\, HgCl_2$ wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Kakodylsäure und Sublimat in glänzenden Schuppen gewonnen; in Alkohol ist dieselbe schwer, in Wasser leicht löslich.

Thiodimethylarsensäure[1]), Thiokakodylsäure, $(CH_3)_2AsSSH$.

Von dieser der Dimethylarsensäure entsprechenden Thiosäure, welche in freiem Zustande nicht bekannt ist, sind mehrere Metallsalze dargestellt. Dieselben entstehen, wie oben schon erwähnt, durch Zusammenbringen von Dimethylarsendisulfid mit Metallsalzen oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in kakodylsaure Salze.

Thiokakodylsaures Blei, $[(CH_3)_2AsS]_2S_2Pb$, wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von essigsaurem Blei und Dimethylarsendisulfid in glänzenden Schuppen erhalten wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,[(CH_3)_2As]_2S_2 + (CH_3COO)_2Pb = [(CH_3)_2AsS]_2S_2Pb + \underbrace{2\,(CH_3)_2AsO(CH_3CO)}_{\text{Essigsaures Kakodyloxyd.}}$$

Thiokakodylsaures Gold, $(CH_3)_2AsSSAu$, und das Kupferoxydulsalz, $[(CH_3)_2AsS]_2S_2Cu_2$, werden auf analoge Weise bei Anwendung von Goldchlorid, resp. salpetersaurem Kupferoxyd, als amorphe unlösliche gelbliche Pulver gewonnen. Das Wismuth- und Antimonsalz der Thiokakodylsäure sind krystallinisch.

Dimethylarsentrichlorid[2]), Kakodylsuperchlorid, $(CH_3)_2AsCl_3$.

Diese Verbindung, das Chlorid der Dimethylarsensäure, (vergl. vor. S.) krystallisirt aus absolutem Aether in durchsichtigen Säulen, welche durch

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 46, 23 ff. [2]) Bunsen, daselbst 46, 29 u. Baeyer, 107, 263 u. 266.

Alkohol und Wasser zersetzt werden. Zur Darstellung desselben leitet man am zweckmässigsten Chlor auf die Oberfläche einer Lösung von Dimethylarsenchlorid in Schwefelkohlenstoff (vergl. S. 734). — Aus Kakodylsäure erhält man das Trichlorid durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor. Die nach der ersteren Methode gewonnenen Krystalle scheinen beständiger zu sein.

Das Dimethylarsentrichlorid zerfällt schon durch Erwärmen auf 40^0 in Chlormethyl und Methylarsenchlorid (S. 731). Wasser, im Ueberschuss zugesetzt, bildet Kakodylsäure; an feuchter Luft wird das Trichlorid in die Verbindung $(CH_3)_2As(OH)_2Cl$ übergeführt:

$$(CH_3)_2AsCl_3 + 2H_2O = 2HCl + (CH_3)_2As(OH)_2Cl.$$

Derselbe Körper entsteht durch die Einwirkung absoluten Alkohols neben Chloräthyl:

$$(CH_3)_2AsCl_3 + 2C_2H_5OH = (CH_3)_2As(OH)_2Cl + 2C_2H_5Cl.$$

Dieses Chlorid, welches auch durch Behandeln der Kakodylsäure mit Salzsäure entsteht (S. 743), ist von Bunsen[1]) als basisches Kakodylsuperchlorid von der Zusammensetzung:

$$2(CH_3)_2AsCl_3 + 2[(CH_3)_2As]_2O$$

beschrieben worden.

Es bildet blättrige, höchst zerfliessliche Krystalle, welche durch Wasser sofort in Kakodylsäure umgewandelt werden:

$$(CH_3)_2As(OH)_2Cl + H_2O = HCl + (CH_3)_2AsOOH + H_2O.$$

Schon unterhalb 100^0 zerfällt dieses Chlorid in Chlormethyl, arsenige Säure, Dimethylarsenoxyd und Methylarsenchlorid.

Die Brom- und Fluor-Verbindungen[2]), welche dem obigen Chlorid entsprechen, $(CH_3)_2As(OH)_2Br$ und $(CH_3)_2As(OH)_2F$, sind aus Dimethylarsensäure mit Brom- resp. Fluorwasserstoffsäure dargestellt. Beide gleichen in ihrem Verhalten dem Chlorid vollständig. Das Bromid ist ein neutral reagirender Syrup, das Fluorid krystallisirt in Prismen.

Das dem Dimethylarsentrichlorid entsprechende Chlordibromid, $(CH_3)_2AsClBr_2$, wird durch Zusatz von Brom zu einer Schwefelkohlenstofflösung des Dimethylarsenchlorids als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten. Die Verbindung ist sehr unbeständig und zerfällt leicht in Chlormethyl und ein Oel, dessen Siedepunkt nicht constant ist, wahrscheinlich Methylarsenchlorobromid (s. S. 731).

Das Dimethylarsentrijodid[3]), welches durch Vereinigung von Dimethylarsenjodid mit einem Mol. Jod entsteht, ist nicht näher beschrieben; es zerfällt beim Erhitzen im Sinne folgender Gleichung:

$$(CH_3)_2AsJ_3 = CH_3J + CH_3AsJ_2.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 46, 30. [2]) Bunsen, daselbst 46, 41 u. 45.
[3]) Cahours, daselbst 122, 217.

$$\text{Trimethylarsin, } \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} As.$$

Diese Verbindung, welche dem Trimethylamin ihrer Zusammensetzung nach entspricht, sich jedoch in ihren Reactionen keineswegs gleich verhält, ist eine gegen 70° siedende Flüssigkeit. Zu ihrer Darstellung [1]) ist folgende Methode besonders geeignet: Die weiter unten beschriebenen Doppelsalze des Tetramethylarsoniumjodids mit Jodzink oder Jodcadmium, welche durch Erhitzen von Arsen-Zink oder Arsen-Cadmium mit Jodmethyl auf 180° zu gewinnen sind, werden mit Kalilauge eingedampft; beim stärkeren Erhitzen destillirt das Trimethylarsin über. — Dasselbe kann auch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Arsenchlorid [2]) oder auf Dimethylarsenjodid (S. 736) dargestellt werden; erstere Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$3\,(CH_3)_2Zn + 2\,AsCl_3 = 3\,ZnCl_2 + 2\,(CH_3)_3As.$$

Ferner entsteht Trimethylarsin [3]) bei Behandlung von Arsennatrium mit Jodmethyl neben anderen Producten (vergl. folg. S.).

Das Trimethylarsin vermag nicht mit Säuren Salze zu bilden, dagegen vereinigt es sich direct mit Sauerstoff, Schwefel, Brom und Jod zu krystallisirenden Verbindungen, welche nicht näher untersucht sind. Sie sind analog den aus Triäthylarsin gewonnenen Körpern zusammengesetzt (s. weiter unten). Das Jodid, $(CH_3)_3AsJ_2$, zerfällt beim Erhitzen in Jodmethyl und Dimethylarsenjodid.

Tetramethylarsoniumverbindungen.

Tetramethylarsoniumoxydhydrat [4]), $(CH_3)_4AsOH$, auch Arsenmethyliumoxydhydrat genannt.

Dasselbe wird durch Eindunsten seiner wässerigen Lösung im Vacuum in zerfliesslichen Tafeln erhalten, reagirt stark alkalisch und bildet Salze, welche schwer krystallisiren. Gleich dem Tetramethylammoniumoxydhydrat (S. 18) wird die Arsoniumverbindung durch Zersetzen der wässerigen Lösung des unten beschriebenen Tetramethylarsoniumjodürs mit Silberoxyd dargestellt.

Tetramethylarsoniumbromür, $(CH_3)_4AsBr$, entsteht durch Einwirkung von Brommethyl auf Dimethylarsen neben Dimethylarsenbromid (S. 736) nach der Gleichung:

$$[(CH_3)_2As]_2 + 2\,CH_3Br = (CH_3)_4AsBr + (CH_3)_2AsBr.$$

[1]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 122, 200. [2]) Cahours u. A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1855, 538. [3]) Cahours u. Riche, Ann. Chem. Pharm. 92, 361. [4]) Cahours u. Riche, daselbst 92, 361.

Das Bromür bildet zerfliessliche Krystalle. — Tetramethylarsoniumjodür, $(CH_3)_4AsJ$, krystallisirt am besten aus Jodmethyl in glänzenden Tafeln; es wird als Hauptproduct der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium [1]) gewonnen, und bleibt, nachdem das gleichzeitig entstandene Dimethylarsen und Trimethylarsen im Kohlensäurestrom abdestillirt sind, als weisse Krystallmasse zurück. — Analog dem Bromür entsteht Tetramethylarsoniumjodür neben Dimethylarsenjodür durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylarsen. — Durch Erwärmen des Jodürs mit alkoholischer Jodlösung wird Tetramethylarsoniumtrijodid, $(CH_3)_4AsJ . J_2$, in braunen, metallglänzenden Prismen gewonnen.

Tetramethylarsoniumjodür-Arsenjodid [2]), $(CH_3)_4AsJ . AsJ_3$, krystallisirt aus heissem Alkohol in rothen glänzenden Nadeln; es entsteht durch Erhitzen von Arsen mit Jodmethyl auf 200°. Durch Erwärmen desselben mit Kalilauge wird Tetramethylarsoniumjodür gebildet, während andererseits arsenigsaures Kali und Jodkalium entstehen. Beim Erhitzen für sich zerfällt die Verbindung in Dimethylarsenjodid und einen damit isomeren Körper (?).

Tetramethylarsoniumjodür-Zinkjodid [3]), $[(CH_3)_4AsJ]_2 . ZnJ_2$, und die entsprechend zusammengesetzte Cadmium-Verbindung werden durch Erhitzen von Arsen-Zink, resp. Arsen-Cadmium mit Jodmethyl auf 180° dargestellt; aus den hierbei resultirenden grauen Massen werden die Doppelsalze durch heissen Alkohol ausgezogen; sie krystallisiren in weissen Nadeln. Durch Destillation derselben mit Kalihydrat entsteht Trimethylarsin (s. vor. S.).

Pentamethylarsen [4]), $(CH_3)_5As$.

Diese merkwürdige Verbindung, welche, abgesehen von dem unvollkommen beschriebenen Pentamethylantimon, einzig in ihrer Art ist, bedarf noch der näheren Untersuchung; ihre Eigenschaften sind kaum bekannt; sie ist durch Unbeständigkeit ausgezeichnet. — Zur Darstellung des Pentamethylarsens lässt man Zinkmethyl auf Tetramethylarsoniumjodür in einer Kohlensäureatmosphäre einwirken; bei der nachfolgenden Destillation gehen grosse Mengen Trimethylarsin über; die letzten Fractionen enthalten das Pentamethylarsen, welches nach folgender Gleichung entsteht:

$$(CH_3)_2Zn + 2\,(CH_3)_4AsJ = ZnJ_2 + 2\,(CH_3)_5As.$$

Jod spaltet das eine sehr lose gebundene Methyl leicht ab, und regenerirt Tetramethylarsoniumjodür:

$$(CH_3)_5As + J_2 = CH_3J + (CH_3)_4AsJ.$$

[1]) Cahours u. Riche, Ann. Chem. Pharm. **92**, 391. [2]) Cahours, daselbst **122**, 198. [3]) Daselbst **122**, 200. [4]) Cahours, daselbst **122**, 338.

Salzsäure bewirkt eine ähnliche Zersetzung, indem Grubengas un Tetramethylarsoniumchlorür gebildet werden:

$$(CH_3)_5As + HCl = CH_4 + (CH_3)_4AsCl.$$

Aethylhaltige Arsenverbindungen.

Nach ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten sind die hier abzuhandelnden Verbindungen den Methylarsinen etc. sehr ähnlich, jedoch nicht so eingehend, wie diese, untersucht.

Monoäthylarsenverbindungen sind kaum bekannt. Das Aethylarsenjodid [1]), $(C_2H_5)AsJ_2$, entsteht durch Einwirkung von Jod auf das unten beschriebene Diäthylarsenjodid unter Abspaltung von Jodäthyl:

$$(C_2H_5)_2AsJ + J_2 = (C_2H_5)AsJ_2 + C_2H_5J.$$

Dasselbe bildet sich auch beim Behandeln des Diäthylarsens (s. unten) mit Jod. Eine nähere Beschreibung der Verbindung fehlt; nur soviel steht fest, dass dieselbe durch Silberoxyd in die zweibasische Aethylarsensäure, $(C_2H_5)AsOO_2H_2$, übergeführt wird, welche vollkommen der Methylarsensäure entspricht.

Durch Destillation des Aethylarsenjodids mit überschüssigem Jod wird Jodäthyl abgespalten und Arsenjodid erzeugt:

$$(C_2H_5)AsJ_2 + J_2 = C_2H_5J + AsJ_3.$$

Diäthylarsen- oder Aethylkakodyl-Verbindungen.

Während Dimethylarsenverbindungen in grosser Zahl bekannt sind, hat man von den correspondirenden Diäthylverbindungen nur das Diäthylarsenjodid, das Diäthylarsen und die Diäthylarsensäure sorgfältig untersucht.

Diäthylarsenjodid [2]), $(C_2H_5)_2AsJ$, ist ein gelbes Oel, von furchtbarem Geruch, welches sich in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löst; es siedet zwischen 228° und 232°. — Zu seiner Darstellung vermischt man gleiche Molecüle Diäthylarsen (s. unten) und Jod in ätherischer Lösung und lässt diese bei Abschluss der Luft verdunsten. — Das Jodid entsteht ferner neben Triäthylarsenjodid, $(C_2H_5)_3AsJ_2$, durch

[1]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. **116**, 367. [2]) Landolt, daselbst **89**, 321. Cahours u. Riche, daselbst **92**, 365.

Destillation des weiter unten beschriebenen Teträthylarsoniumjodür-Arsenjodids, $(C_2H_5)_4AsJ \,.\, AsJ_3$.

Aus dem Diäthylarsenjodid wird durch Erhitzen mit Zinkamalgam wieder Diäthylarsen gewonnen. — Wirkt auf das Jodid überschüssiges Jod ein, so wird Aethylarsenjodid (s. vor. S.) gebildet. — Beim Behandeln mit Silberoxyd wird das Jodid in Diäthylarsensäure (s. unten) übergeführt.

Diäthylarsen[1], Aethylkakodyl, $[(C_2H_5)_2As]_2$.

Dasselbe ist eine das Licht stark brechende, schwere Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch, in Wasser gar nicht, in Alkohol, sowie in Aether leicht löslich; es siedet zwischen 185° und 190°.

Zur Darstellung des Diäthylarsens lässt man Jodäthyl auf Arsennatrium einwirken; bei dieser Reaction entsteht jedoch als Hauptproduct Triäthylarsin. Um reines Diäthylarsen zu gewinnen, verfährt man in folgender Weise: Eine Reihe kleiner Kolben wird mit einem Gemische von 1 Thl. Arsennatrium und 5 Thln. Quarzsand beschickt, dies Gemenge mit Jodäthyl durchfeuchtet und nach Beendigung der heftigen Reaction am Rückflusskühler erwärmt; es ist zweckmässig, den Zusatz von Jodäthyl zu erneuern, damit das neben Diäthylarsen gebildete Triäthylarsin in Teträthylarsoniumjodür übergeführt wird im Sinne der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3As + C_2H_5J = (C_2H_5)_4AsJ.$$

Das Product wird in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben mittelst Aethers extrahirt; zu der klar gewordenen ätherischen Lösung setzt man absoluten Alkohol, und destillirt dann den Aether ab; der Rückstand, in Alkohol gelöstes Diäthylarsen und Teträthylarsoniumjodür, wird vorsichtig mit luftfreiem Wasser versetzt. Das nun ausgeschiedene Oel ist wesentlich Diäthylarsen, welches im Kohlensäurestrom rectificirt wird, während das Jodür in Lösung bleibt.

Bei allen diesen Operationen ist auf das Sorgfältigste Luftzutritt zu vermeiden. Denn das Diäthylarsen ist ausserordentlich leicht oxydirbar, wenn es auch nicht, wie das Dimethylarsen, sich an der Luft von selbst entzündet. Bei langsamem Zutritt von Luft bildet sich zunächst Diäthylarsenoxyd, welches nicht näher untersucht ist; dasselbe geht allmälig in Diäthylarsensäure (s. unten) über. Beim Erwärmen an der Luft oder durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus dem Diäthylarsen ein rothbraunes, dem Erythrarsin (S. 738) entsprechendes Pulver. Mit den Haloïden, Chlor, Brom und Jod, sowie mit Schwefel vereinigt sich Diäthylarsen leicht zu Verbindungen, welche nicht näher beschrieben sind, jedoch den aus Dimethylarsen gewonnenen vollkommen entsprechen.

[1] Landolt, Ann. Chem. Pharm. 89, 306. 319.

Diäthylarsensäure[1]), Aethylkakodylsäure, $(C_2H_5)_2AsOOH$.

Diese einbasische, der Kakodylsäure (S. 742) correspondirende Säure, deren Entstehung oben erwähnt ist, bildet glänzende Blättchen, besitzt saure Reaction und bitteren Geschmack, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich; sie schmilzt bei 190°; höher erhitzt, wird sie unter Bildung von arseniger Säure und organischen Arsenverbindungen zersetzt. Gegen Oxydationsmittel ist die Diäthylarsensäure ausserordentlich beständig; sie wird weder von concentrirter Salpetersäure, noch von Königswasser angegriffen.

Die Darstellung der Diäthylarsensäure ist der von Kakodylsäure analog. Am zweckmässigsten wird Diäthylarsen unter Wasser mit Quecksilberoxyd geschüttelt, bis der Geruch desselben verschwunden ist. Die, von dem bei der Reaction gebildeten Quecksilber abgegossene Lösung, welche die freie Diäthylarsensäure und ihr Quecksilbersalz enthält, wird mit Barytwasser versetzt, dadurch Quecksilberoxyd abgeschieden. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wird das Filtrat genau mit Schwefelsäure zersetzt; die so erhaltene Lösung liefert beim Eindunsten die Diäthylarsensäure. — Dieselbe kann auch, in besonders schönen Krystallen, durch wochenlanges Stehen von Diäthylarsen in mangelhaft verschlossenen Gefässen gewonnen werden. — Endlich bildet sie sich durch Behandeln des Diäthylarsenjodids (S. 748) mit Silberoxyd[2]):

$$2(C_2H_5)_2AsJ + 3Ag_2O + H_2O = 2AgJ + Ag_4 + 2(C_2H_5)_2AsOOH.$$

Die Salze der Diäthylarsensäure sind zum Theil krystallinisch, dann zerfliesslich, zum Theil amorph und schwer löslich. Das bei der Darstellung entstehende Quecksilberoxydsalz bildet sehr leicht lösliche Krystalle, ebenso das durch Neutralisiren der Säurelösung mit Barythydrat entstehende saure Salz, welches die Zusammensetzung:

$$[(C_2H_5)_2AsOO]_2Ba + (C_2H_5)_2AsOOH + 2H_2O$$

besitzt. Durch Versetzen der, die freie Säure enthaltenden Lösungen mit Blei-, Kupfer-, Silber-, und Quecksilberoxydul-Salzen werden amorphe Niederschläge erhalten, deren Zusammensetzung nicht festgestellt ist.

Als Diäthylarsentrichlorid-Quecksilberoxyd[3]),

$$(C_2H_5)_2AsCl_3 \,.\, (HgO)_2,$$

ist eine Verbindung beschrieben, welche durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Sublimat und Diäthylarsen als weisses krystallinisches Pulver gewonnen wird. Die Zusammensetzung dieses Körpers steht keineswegs fest; die obige Formel besitzt nur einen geringen Grad von Wahr-

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. 92, 368. [2]) Cahours, daselbst 116, 367. [3]) Landolt, daselbst 92, 369.

scheinlichkeit, wenn man bedenkt, wie unbeständig das Dimethylarsentrichlorid (S. 745) ist, während die in Rede stehende Verbindung beständig ist.

Triäthylarsenverbindungen.

Dieselben sind weit genauer untersucht, als die Trimethylarsenderivate.

$$\text{Triäthylarsin}^{1)}, \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} As.$$

Dasselbe ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,151 specif. Gew. (bei 17°), welche unerträglich riecht; es ist in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Sein Siedepunkt liegt bei 140°; doch findet bei dieser Temperatur eine schwache partielle Zersetzung statt.

Das Triäthylarsin ist, wie schon S. 749 bemerkt, das Hauptproduct der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium:

$$Na_3As + 3\,C_2H_5J = 3\,NaJ + (C_2H_5)_3As.$$

Man verfährt zur Gewinnung desselben, nachdem die Einwirkung bei Luftabschluss stattgefunden hat, so, dass man den Inhalt der Kolben direct, ohne weiteren Zusatz von Jodäthyl, im Kohlensäurestrom der Destillation unterwirft. Zwischen 60° und 140° gehen jodhaltige Flüssigkeiten über, von 140° bis 185° destillirt ziemlich reines Triäthylarsin, welches durch mehrfache Fractionirung von geringen Mengen Diäthylarsen zu trennen ist. Sorgfältiger Luftabschluss ist auch hierbei unerlässlich. — Zur Darstellung reinen Triäthylarsins wird es zu empfehlen sein, die unten beschriebene Doppelverbindung, Teträthylarsoniumjodür-Zinkjodid, mit Kalihydrat im Wasserstoffstrome zu destilliren. — Zu erwähnen ist noch die Entstehung von Triäthylarsin aus Arsenchlorid durch Einwirkung von Zinkäthyl[2]).

Das Triäthylarsin ist ausserordentlich leicht oxydirbar; an der Luft raucht es und entzündet sich sogar leicht. Bei langsamem Zutritt von Sauerstoff entsteht eine in Tafeln krystallisirende Substanz von saurer Reaction, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist, deren Zusammensetzung jedoch nicht bekannt ist. Das Triäthylarsinoxyd (s. unten), dessen Entstehung man vermuthen sollte, besitzt ganz andere Eigenschaften. Dasselbe bildet sich unter anderen Bedingungen aus Sauerstoff und Triäthylarsin. Die durch directe Vereinigung des letzteren mit Brom, Jod und Schwefel erzeugten Verbindungen werden im Folgenden beschrieben:

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. 89, 322. [2]) Cahours u. A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1855, 538.

Triäthylarsinbromid[1], $(C_2H_5)_3AsBr_2$, wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Brom und Triäthylarsin und Verdunsten derselben in gelblichen Krystallen gewonnen; es ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmeckt bitter und reizt zum Niesen. — Das Triäthylarsinchlorid ist noch nicht in reinem Zustande dargestellt; es scheint durch Zersetzung des Triäthylarsinoxyds mit concentrirter Salzsäure zu entstehen. Bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung von Triäthylarsin mit Quecksilberchlorid bildet sich ein, in Nadeln krystallisirendes Salz, welches vielleicht als Doppelverbindung des Chlorids mit dem Oxyd und Quecksilberchlorür aufzufassen ist:

$$(C_2H_5)_3AsCl_2 \,.\, (C_2H_5)_3AsO \,.\, Hg_2Cl_2.$$

Freilich ist damit die leichte Löslichkeit des Salzes in Wasser und Alkohol nicht im Einklang.

Triäthylarsinjodid[2], $(C_2H_5)_3AsJ_2$, wird durch Eintragen von Jod in eine ätherische Lösung von Triäthylarsin als gelber flockiger Niederschlag erhalten, welcher in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Dasselbe ist ziemlich unbeständig, zersetzt sich schon an der Luft unter Abscheidung von Jod und zerfällt über seinen Schmelzpunkt, 160°, erhitzt unter Abspaltung von Jodäthyl, vielleicht nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3AsJ_2 = C_2H_5J + (C_2H_5)_2AsJ.$$

Das Jod des Triäthylarsinjodids ist ziemlich lose gebunden: Silber- und Blei-Salze werden durch Zusatz des Jodids gefällt; Zinkamalgam führt es in Trimethylarsin über; durch Behandeln desselben mit Kalilauge wird Triäthylarsinoxyd erzeugt.

Das Triäthylarsinoxyd[3], $(C_2H_5)_3AsO$, ist ein unzersetzt flüchtiges Oel, in Wasser unlöslich, von starkem, zu Thränen reizendem Geruch. Man kann dasselbe auch aus Triäthylarsin gewinnen, indem man dieses, in Aether gelöst, verdunsten lässt und dann, ohne Luft abzuhalten, destillirt.

Das Triäthylarsinoxyd bildet mit Salpetersäure, in welcher es sich löst, eine Verbindung, welche nach dem Verdunsten im Exsiccator in sehr zerfliesslichen Krystallen zurückbleibt. Anderen Säuren (Salz- und Schwefelsäure) gegenüber verhält sich das Oxyd indifferent.

Triäthylarsinsulfid[4], $(C_2H_5)_3AsS$, krystallisirt aus heissem Aether in schönen Prismen, welche in Alkohol, auch in warmem Wasser löslich sind und nahe über 100° schmelzen. Dasselbe wird durch längeres Erwärmen einer ätherischen Triäthylarsinlösung mit Schwefelblumen dargestellt; die beim Erkalten anschiessenden Krystalle werden dann aus Aether umkrystallisirt. Das Sulfid kann auch durch Zersetzung des Triäthylarsinoxyds mit Fünffach-Schwefelkalium gewonnen werden.

[1] Landolt, Ann. Chem. Pharm. 92, 370. [2] Derselbe, daselbst 89, 328. [3] Daselbst S. 325 u. 329. [4] Daselbst S. 326.

Das Triäthylarsinsulfid verhält sich in seinen Reactionen wie eine leicht zersetzbare Schwefelverbindung; durch Salzsäure wird Schwefelwasserstoff entwickelt; aus Silberlösung wird durch Zusatz des Sulfids Schwefelsilber gefällt etc. Dagegen werden Kupferoxyd- und Blei-Salze nicht gefällt.

Teträthylarsoniumverbindungen[1]).

Teträthylarsoniumoxydhydrat (Arsenäthyliumoxydhydrat), $(C_2H_5)_4AsOH$.

Dasselbe wird durch Verdunsten seiner wässerigen Lösung im Vacuum als weisse Krystallmasse erhalten, welche sehr zerfliesslich und stark alkalisch ist; es wird durch Digeriren des Teträthylarsoniumjodürs in wässeriger Lösung mit Silberoxyd dargestellt. Als starke Base treibt es Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Teträthylarsoniumchlorür, $(C_2H_5)_4AsCl + 4H_2O$, durch Eindampfen der mit Salzsäure versetzten Lösung der freien Base gewonnen, bildet weisse, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle; mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid vereinigt sich dasselbe zu krystallinischen Doppelsalzen. Das Bromür, $(C_2H_5)_4AsBr$, wie die vorige Verbindung darzustellen, ist dieser sehr ähnlich.

Teträthylarsoniumjodür, $(C_2H_5)_4AsJ$, krystallisirt in langen weissen Nadeln, welche sich an der Luft braun färben; es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Zu seiner Darstellung erwärmt man Triäthylarsin gelinde mit Jodäthyl und reinigt das Product durch Umkrystallisiren. Umgekehrt zerfällt das Jodür bei der Destillation mit Kalihydrat in Jodäthyl und Triäthylarsin. Durch Behandeln des Salzes mit alkoholischer Jodlösung entsteht das Trijodid, $(C_2H_5)_4AsJ.J_2$, welches in braunen, metallglänzenden Nadeln krystallisirt. Die Doppelverbindung mit Arsenjodid[2]), $(C_2H_5)_4AsJ.AsJ_3$, wird, wie die entsprechende Methylverbindung, durch Erhitzen von Arsen mit Jodäthyl auf 180° in rothen Nadeln gewonnen. Die Doppelsalze mit Zink- resp. Cadmium-Jodid krystallisiren aus Alkohol in Prismen; sie entstehen durch Einwirkung von Jodäthyl auf Arsen-Zink, resp. Arsen-Cadmium bei 180°; sie verhalten sich den Methylverbindungen (S. 747) analog.

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. **89**, 330 ff., auch **92**, 371. [2]) Cahours, daselbst **122**, 201.

Die Homologen der oben abgehandelten methyl- resp. äthylhaltigen Arsenverbindungen sind so gut wie unbekannt. Durch Destillation von buttersaurem [1]), sowie von valeriansaurem [2]) Kali mit arseniger Säure sind Producte gewonnen, welche nach ihrem, nur oberflächlich untersuchten Verhalten und nach ihrer Entstehungsweise als Dipropyl- resp. Dibutylarsenoxyd,

$$[(C_3H_7)_2As]_2O \text{ und } [(C_4H_9)_2As]_2O,$$

zu betrachten sind.

Arsenverbindungen, welche verschiedene Alkoholradicale enthalten.

Zu den hier abzuhandelnden Körpern gehören zunächst zwei tertiäre Arsine, das Dimethyläthyl- und das Diäthylmethylarsin:

Dimethyläthylarsin [3]), $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\(C_2H_5)\end{matrix}\right\}As$, bildet eine farblose, leicht bewegliche, dem Trimethylarsin sehr ähnliche Flüssigkeit; es wird durch allmäligen Zusatz von Dimethylarsenjodid (S. 736) zu überschüssigem Zinkäthyl und durch kurzes Erhitzen dieses Gemisches im geschlossenen Rohr auf 100° gewonnen:

$$2(CH_3)_2AsJ + Zn(C_2H_5)_2 = ZnJ_2 + 2(CH_3)_2(C_2H_5)As.$$

Das zuerst mit Essigsäure, dann mit Kalilauge geschüttelte Product ist nach dem Rectificiren im Kohlensäurestrom rein.

Diäthylmethylarsin [4]), $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}As$, in entsprechender Weise aus Methylarsenjodid (S. 731) und Zinkäthyl dargestellt:

$$CH_3AsJ_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnJ_2 + (C_2H_5)_2CH_3As,$$

ist ein schweres in Wasser unlösliches Oel; es vereinigt sich mit den Haloïden, sowie mit Schwefel zu krystallisirenden, nicht näher untersuchten Verbindungen.

Dimethyldiäthylarsoniumsalze [5]).

Zur Darstellung derselben dient das Dimethylarsen als Ausgangspunkt; dasselbe liefert beim Behandeln mit Chlor-, Brom- und Jodäthyl, schon in der Kälte die entsprechenden Salze neben einer Dimethyl-

[1]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 68, 127. [2]) Gibbs, daselbst 86, 222. [3]) Cahours, daselbst 122, 219. [4]) Daselbst S. 220. [5]) Daselbst 122, 209 ff.

arsenverbindung. Das Chlorür, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsCl$, welches leicht lösliche Krystalle bildet, wird am besten durch Erhitzen des Dimethylarsens mit Chloräthyl im geschlossenen Rohr auf 180° gewonnen nach der Gleichung:

$$[(CH_3)_2As]_2 + 2\,C_2H_5Cl = (CH_3)_2(C_2H_5)_2AsCl + (CH_3)_2AsCl.$$

Das dabei gleichzeitig gebildete Dimethylarsenchlorid kann durch Destillation entfernt werden. — Mit Platin-, Gold- und Quecksilber-Chlorid vereinigt sich das Dimethyldiäthylarsoniumchlorür zu normal zusammengesetzten, in Nadeln krystallisirenden Doppelsalzen. — Das Bromür, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsBr$, wird auf analoge Weise durch Stehenlassen von Kakodyl mit Bromäthyl dargestellt; es ist ebenfalls krystallinisch. Dimethyldiäthylarsoniumjodür, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsJ$, durch längeres Digeriren von Dimethylarsen mit Jodäthyl entstehend, bildet schöne farblose Prismen, welche von dem anhaftenden Jodäthyl und Dimethylarsenjodid abgepresst und dann umkrystallisirt werden.

Die freie Base, welche aus obigen Salzen durch Silberoxyd leicht zu gewinnen sein wird, ist noch nicht beschrieben; aus dem Jodür hat man durch Zersetzung mit schwefelsaurem Silber das schwefelsaure Salz, $[(CH_3)_2(C_2H_5)_2As]_2O_2SO_2$, in Octaëdern erhalten; das salpetersaure Salz bildet körnige Krystalle.

Dimethyldiamylarsoniumbromür [1], $(CH_3)_2(C_5H_{11})_2AsBr$, sowie Dimethyldiamylarsoniumjodür, werden durch Erhitzen von Dimethylarsen mit Brom- resp. Jod-Amyl neben Dimethylarsenbromid resp. -jodid in wohl ausgebildeten Krystallen gewonnen. — Ebenso ist Dimethyldiallylarsoniumjodür [2], $(CH_3)_2(C_3H_5)_2AsJ$, durch Einwirkung von Jodallyl auf Kakodyl dargestellt; es bildet schöne Krystalle. Die durch Silberoxyd daraus freigemachte Base wird nach dem Eindunsten im Vacuum als zerfliessliche Masse erhalten.

Den Bromäthyltriäthylammonium- und -phosphoniumverbindungen entsprechen vollständig die auf analoge Weise dargestellten Bromäthyltriäthylarsoniumsalze [3]. Das Bromür, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4Br)\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}AsBr$, entsteht durch Behandeln von Triäthylarsin (S. 751) mit überschüssigem Aethylenbromid bei etwa 50°. Aus dem Product wird durch anhaltendes Schütteln mit Wasser das Bromür extrahirt und durch Eindunsten der Lösung in Krystallen gewonnen. Dasselbe ist sehr leicht in Wasser und in heissem Alkohol löslich; aus letzterem krystallisirt es in Rhombendodekaëdern. — Von dem Chlorür, welches durch Behandeln der Bromürlösung mit Chlorsilber entsteht, ist das in prächtigen Nadeln krystallisirende Platindoppelsalz, $[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3AsCl]_2 . PtCl_4$, beschrieben. — Durch Digeriren der

[1]) Cahours, Ann. Chem. Pharm 122, 212. [2]) Daselbst S. 213. [3]) A. W. Hofmann, daselbst Suppl. I, 311.

Lösung des Bromürs mit Silberoxyd werden beide Bromatome eliminirt derart, dass Vinyltriäthylarsoniumoxydhydrat,

$$(C_2H_3)(C_2H_5)_3AsOH,$$

entsteht. Durch Neutralisiren dieser Base mit Salzsäure und Zusatz von Platin- oder Goldchlorid gewinnt man schön krystallisirende Doppelsalze.

Diarsoniumverbindungen mit dem Radical Aethylen[1]) können aus dem oben beschriebenen Bromäthyltriäthylarsoniumbromür gewonnen werden, und zwar entsteht durch Erhitzen desselben mit Triäthylarsin auf 150° im geschlossenen Rohr in Folge directer Vereinigung gleicher Molecüle das Aethylenhexäthyldiarsoniumbromür, $(C_2H_4)''(C_2H_5)_6As_2Br_2$. Aus diesem nicht näher untersuchten Salze ist mittelst Silberoxyds die freie Base, aus dieser sind dann einige Salze dargestellt. Das Jodür bildet besonders schöne Krystalle. Das Chlorür vereinigt sich mit Platinchlorid und Goldchlorid zu krystallisirenden Doppelsalzen.

Analog diesen Diarsoniumverbindungen sind einige Salze gewonnen, welche an der Stelle eines Arsenatoms ein Atom Stickstoff oder Phosphor enthalten (vergl. S. 1):

Aethylentriäthylarsenammoniumbromür[2]),

$$(C_2H_4)(C_2H_5)_3H_3AsNBr_2,$$

entsteht durch Vereinigung des Bromäthyltriäthylarsoniumbromürs mit Ammoniak; die Reaction erfolgt durch zweistündiges Erhitzen beider auf 100°. Die aus diesem Salze durch Digeriren mit Silberoxyd entstehende Base ist nicht näher beschrieben; ihre mit Salzsäure neutralisirte Lösung liefert mit Platin- resp. Goldchlorid ziemlich schwer lösliche, krystallinische Doppelsalze.

Aethylenhexäthylphospharsoniumbromür[3]),

$$(C_2H_4)(C_2H_5)_6AsPBr_2,$$

bildet sich durch Erwärmen von Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür (S. 694) mit Triäthylarsin, indem beide sich direct vereinigen. Durch Behandeln des Salzes mit Silberoxyd in der Kälte erhält man die freie Base in Lösung, durch deren Neutralisation mit Salz- oder Jodwasserstoffsäure das in Nadeln krystallisirende Chlorür resp. Jodür gewonnen wird. — Werden die Lösungen dieser Salze mit Silberoxyd erhitzt, so tritt eine weitergehende Zersetzung ein: Triäthylarsin wird abgespalten, und Oxäthyltriäthylphosphoniumoxydhydrat gebildet:

$$(C_2H_4)(C_2H_5)_6AsPBr_2 + Ag_2O + H_2O = 2\,AgBr + (C_2H_5)_3As \\ + (C_2H_4OH)(C_2H_5)_3POH.$$

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 316. ff. [2]) Derselbe, daselbst S. 318. [3]) Daselbst S. 306.

Arsenverbindungen mit dem Radical Phenyl.

Die wenigen aromatischen Verbindungen sind von Michaëlis entdeckt und beschrieben; sie sind in ihrem chemischen Verhalten den Methylverbindungen ähnlich.

Phenylarsenchlorid [1]), $C_6H_5AsCl_2$.

Dasselbe ist eine stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruch; es siedet zwischen 252° und 255°. — Zur Darstellung des Phenylarsenchlorids wird Arsenchlorid im Ueberschuss mit Quecksilberdiphenyl am Rückflusskühler erhitzt, und das Product der fractionirten Destillation unterworfen; auf diese Weise trennt man das entstandene Phenylarsenchlorid von Arsenchlorid und dem sehr hoch siedenden Diphenylarsenchlorid (s. unten). Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2\,AsCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = 2\,C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2.$$

Das Phenylarsenchlorid wird von Wasser nicht verändert; es löst sich leicht in Alkalien, vielleicht unter der Bildung des Salzes, $C_6H_5AsO_2K_2$. Aus der Lösung wird durch Zusatz von starker Salzsäure das Phenylarsenchlorid regenerirt. — Durch Einwirkung von Chlor entsteht Phenylarsentetrachlorid (s. folg. S.).

Brom erzeugt kein entsprechendes Bromid; möglicherweise entsteht dasselbe zuerst, zerfällt aber durch weitere Einwirkung von Brom sogleich in Paradibrombenzol, Bromwasserstoff und Arsendichlorbromür (?):

$$C_6H_5AsCl_2 + Br_4 = C_6H_4Br_2 + HBr + AsCl_2Br.$$

Phenylarsenbromid [2]), $C_6H_5AsBr_2$, ist eine schwarzgelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei 285° unter partieller Zersetzung siedet. — Dasselbe wird durch Behandeln des Phenylarsenoxyds (s. unten) mit concentrirter Bromwasserstoffsäure dargestellt. — Durch Einwirkung von Brom bildet sich vorübergehend Phenylarsentetrabromid, welches sofort in Arsenbromid und Brombenzol zerfällt:

$$C_6H_5AsBr_4 = AsBr_3 + C_6H_5Br.$$

Phenylarsenoxyd [3]), C_6H_5AsO.

Dasselbe scheidet sich aus heissem Alkohol in krystallinischen Krusten ab; es ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 119° und besitzt einen anisartigen Geruch. — Zu seiner Darstellung erwärmt man Phenylarsenchlorid mit Wasser und setzt dazu so lange

[1]) Michaëlis, Berl. chem. Ges. 8, 1316. 9, 1567. [2]) Daselbst 10, 622. [3]) Daselbst 10, 623.

kohlensaures Natron in kleinen Portionen, als noch Kohlensäure entweicht. Die abgeschiedene Masse wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Das Phenylarsenoxyd löst sich leicht in Alkalien, wahrscheinlich unter Bildung von Salzen der noch nicht dargestellten zweibasischen phenylarsenigen Säure, $C_6H_5AsO_2H_2$, als deren Anhydrid das Phenylarsenoxyd zu betrachten ist.

Durch concentrirte Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure wird Phenylarsenchlorid resp. Phenylarsenbromid erzeugt (s. vor. S.). Chlor oder Brom vereinigen sich mit dem Phenylarsenoxyd unter Bildung von Phenylarsenoxy-chlorid resp. bromid, welche unten beschrieben sind. — Beim Erhitzen erleidet das Phenylarsenoxyd Zersetzung, wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_5AsO = \underbrace{(C_6H_5)_3As}_{\text{Triphenylarsin.}} + As_2O_3$$

Das hierbei entstehende Triphenylarsin ist nicht genauer untersucht.

Phenylarsentetrachlorid[1], $C_6H_5AsCl_4$.

Die Verbindung bildet gelbe, bei 45° schmelzende Nadeln, welche, einmal geschmolzen, sehr schwierig wieder erstarren. — Das Phenylarsentetrachlorid wird durch Einleiten von Chlor in Phenylarsenchlorid dargestellt und als rothbraune Flüssigkeit erhalten, welche bei 0° erstarrt. Während Arsenchlorid, $AsCl_3$, nicht im Stande ist, zwei Atome Chlor aufzunehmen, vereinigt sich dagegen das analog zusammengesetzte Phenylarsenchlorid leicht mit Chlor:

$$C_6H_5AsCl_2 + Cl_2 = C_6H_5AsCl_4.$$

Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom oder im geschlossenen Rohr, auf 150°, erleidet das Tetrachlorid eine glatte Zersetzung in Chlorbenzol und Arsenchlorid:

$$C_6H_5AsCl_4 = C_6H_5Cl + AsCl_3.$$

Durch Einwirkung von Wasser auf dasselbe entsteht zuerst Phenylarsenoxychlorid, bei Anwendung eines Ueberschusses von Wasser Phenylarsensäure nach folgenden Gleichungen:

I.

$$C_6H_5AsCl_4 + H_2O = 2\,HCl + C_6H_5AsOCl_2.$$

II.

$$C_6H_5AsCl_4 + 3\,H_2O = 4\,HCl + C_6H_5AsOO_2H_2.$$

Diese Umwandlungen des Phenylarsentetrachlorids entsprechen denen des Fünffach-Chlorphosphors. — Die Einwirkung des letzteren auf organische Säuren ist übrigens ganz verschieden von der des Phenylarsen-

[1] Berl. chem. Ges. 9, 1567. 10, 623.

tetrachlorids auf dieselben. Während jener z. B. Essigsäure in Acetylchlorid überführt, bewirkt dieses, gleich dem freien Chlor, die Bildung von Monochloressigsäure.

Ein dem Tetrachlorid analog zusammengesetztes Phenylarsentetrabromid scheint nicht bestehen zu können (vergl. S. 757).

Phenylarsenoxychlorid[1]), $C_6H_5AsOCl_2$.

Dasselbe bildet weisse, an der Luft schwach rauchende Krystalle. Seine Darstellung ist oben angedeutet. Am reinsten erhält man das Phenylarsenoxychlorid durch Einwirkung von Chlor auf Phenylarsenoxyd:

$$C_6H_5AsO + Cl_2 = C_6H_5AsOCl_2.$$

Auch durch Eintröpfeln der berechneten Menge Wasser in Phenylarsentetrachlorid kann dasselbe dargestellt werden (vergl. vor. S.).

Das Phenylarsenoxychlorid wird an feuchter Luft allmälig, durch Zusammenbringen mit Wasser sofort, in Phenylarsensäure umgewandelt. — Durch Erhitzen desselben im geschlossenen Rohr auf 120° spaltet es sich in Chlorbenzol und Arsenoxychlorid:

$$C_6H_5AsOCl_2 = C_6H_5Cl + AsOCl.$$

Das dem Phenylarsenoxychlorid entsprechende Bromid, $C_6H_5AsOBr_2$, kann durch vorsichtiges Zusammenbringen gleicher Molecüle Phenylarsenoxyd und Brom dargestellt werden; dasselbe ist jedoch sehr unbeständig, es zerfällt leicht in Brombenzol und Arsenoxybromid.

Phenylarsensäure, $C_6H_5AsOO_2H_2$.

Diese zweibasische Säure, deren Entstehung oben angegeben ist, wird leicht durch Zersetzung des Phenylarsentetrachlorids mit Wasser in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 168° erhalten; sie ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich. — Durch Erhitzen der Säure auf 140° verliert dieselbe 1 Mol. Wasser und geht in das Phenylarsensäureanhydrid, $C_6H_5AsO_2$, ein weisses amorphes Pulver, über. Nach seiner Zusammensetzung entspricht dasselbe dem Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$.

Diphenylarsenchlorid[2]), $(C_6H_5)_2AsCl$.

Dasselbe bildet sich in geringen Mengen neben Phenylarsenchlorid (S. 757) und wird als dickes Oel gewonnen; es ist fast geruchlos, in Wasser unlöslich, siedet über 360°.

Durch Einwirkung von Chlor entsteht Diphenylarsentrichlorid, $(C_6H_5)_2AsCl_3$, welches Krystalle vom Schmelzpunkt 174° bildet. Wasser

[1]) Berl. chem. Ges. 10, 624. [2]) Daselbst 9, 1568.

wirkt lebhaft auf dieses ein und erzeugt die einbasische Diphenylarsensäure (Phenylkakodylsäure), $(C_6H_5)_2AsOOH$, welche feine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln bildet.

Phenyldiäthylarsin[1], $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}As$.

Dieses tertiäre Arsin ist eine farblose, schwach, aber unangenehm riechende Flüssigkeit; es siedet bei 240°. — Zu seiner Darstellung vermischt man allmälig Phenylarsenchlorid, welches zuvor mit Aether oder Benzol verdünnt ist, mit Zinkäthyl; aus dem dicken Syrup wird durch Zusatz überschüssiger Kalilauge das Phenyldiäthylarsin abgeschieden. Seine Entstehung ergibt sich leicht aus der Gleichung:

$$C_6H_5AsCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}As.$$

Das Phenyldiäthylarsin besitzt keine basischen Eigenschaften. Mit Chlor vereinigt es sich zu dem schön krystallisirenden Phenyldiäthylarsindichlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}AsCl_2$.

[1]) Berl. chem. Ges. 10, 626.

Organische Antimonverbindungen.

Die ersten Repräsentanten dieser Körperclasse, das Triäthylantimon, $(C_2H_5)_3Sb$, und einige Teträthylantimoniumverbindungen, in erster Linie das Jodür, $(C_2H_5)_4SbJ$, sind von Löwig und Schweizer 1850 entdeckt und untersucht worden. Die Kenntniss der correspondirenden Methylverbindungen verdanken wir Landolt. Auch hier fehlen bisher, wie bei den Arsinen, die primären und secundären Antimonbasen (Stibine); überhaupt sind die Antimonderivate mit einem oder zwei Radicalen noch wenig studirt. So sind bisher Antimonverbindungen, welche dem Kakodyl und seinen Abkömmlingen entsprechen, nicht bekannt.

In Bezug auf Bildungsweisen, chemisches Verhalten und Reactionsfähigkeit zeigen die Stibine eine vollkommene Analogie mit den entsprechenden Arsinen.

Methylhaltige Antimonverbindungen.

Die, zwei Methylradicale enthaltenden Antimonderivate sind so gut wie unbekannt, während ja die Verbindungen des Dimethylarsens zu den best untersuchten gehören. Dagegen ist das Trimethylantimon mit seinen Abkömmlingen genauer erforscht, als das Trimethylarsin.

Trimethylantimon [1]), Stibmethyl, $(CH_3)_3Sb$.

Dasselbe ist eine klare, schwere, jedoch leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,523 specif. Gew. (bei 15°) und zwiebelartigem Geruch; in Wasser ist es kaum, in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich; es siedet bei 80,5°. Wegen seiner leichten Oxydirbarkeit muss bei seiner Darstellung die Luft möglichst ausgeschlossen werden. Um das Trimethylantimon zu

1) Landolt, Ann. Chem. Pharm. **78**, 91. Journ. pr. Chem. **84**, 328 ff.

gewinnen, verfährt man ähnlich, wie bei Darstellung des Triäthylarsins (S. 751). Man lässt in einer Kohlensäureatmosphäre Jodmethyl auf gepulvertes mit dem dreifachen Gewicht Sand vermengtes Antimonkalium [1]) einwirken; nach Verlauf der ersten, durch Abkühlen zu mässigenden Reaction erwärmt man gelinde und destillirt dann ab. Das, Tetramethylantimoniumjodür enthaltende Destillat wird über Antimonkalium oder -natrium im Kohlensäurestrom rectificirt. — Das Trimethylantimon wird sich analog dem Triäthylantimon durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Dreifach-Chlorantimon darstellen lassen.

Das Trimethylantimon nimmt leicht Sauerstoff auf unter starker Erwärmung, welche sich bis zur Entzündung steigern kann; Wasserstoff, mit seinen Dämpfen beladen, entzündet sich von selbst. Chlor, Brom, Jod wirken sehr heftig auf Trimethylantimon ein, indem sie sich mit diesem vereinigen. Die bei allen diesen Reactionen entstehenden Verbindungen sind unten beschrieben.

Die alkoholische Lösung des Trimethylantimons reducirt leicht die Lösungen von Gold- und Quecksilberchlorid, sowie von salpetersaurem Silber.

Trimethylantimonchlorid, $(CH_3)_3SbCl_2$, bildet, aus Wasser krystallisirend, hexagonale Tafeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Zu seiner Darstellung sättigt man die Lösung des Trimethylantimons in Schwefelkohlenstoff mit Chlor. Auch durch Zersetzung des Trimethylantimonoxyds mit Salzsäure kann das Chlorid gewonnen werden. Trimethylantimonbromid, $(CH_3)_3SbBr_2$, wird durch Zusatz von Brom zu der alkoholischen Lösung des Trimethylantimons als krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher in kaltem Wasser schwer löslich ist. Trimethylantimonjodid, $(CH_3)_3SbJ_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in sechsseitigen Prismen, aus Alkohol in feinen Nadeln; es entsteht beim Vermengen der alkoholischen Lösungen von Jod und Trimethylantimon, auch durch Zersetzen des Trimethylantimonoxyds mittelst Jodwasserstoffs. Das Jodid erleidet an der Luft allmälig Zersetzung und färbt sich dadurch gelb.

Trimethylantimonoxyd, $(CH_3)_3SbO$, wird beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als krystallinische, leicht in Wasser, schwer in Aether lösliche Masse gewonnen; es vereinigt sich mit starken Säuren zu Salzen. Zu seiner Darstellung zersetzt man das Trimethylantimonjodid mit Silberoxyd und dampft das Filtrat ein, oder man zerlegt das schwefelsaure Trimethylantimonoxyd mittelst Barythydrats; der Rückstand des eingedunsteten Filtrats liefert, mit Alkohol extrahirt, das Oxyd. Von den Salzen desselben sind das salpetersaure und schwefelsaure dargestellt. Ersteres $(CH_3)_3SbO_2(NO_2)_2$, aus dem Oxyd durch verdünnte Salpetersäure erhalten, bildet dünne Krystallblättchen, welche beim Erhitzen verpuffen.

[1]) Ueber dessen Darstellung s. Ann. Chem. Pharm. 75, 316.

Das schwefelsaure Salz, $(CH_3)_3SbO_2SO_2$, wird durch Zersetzen des Jodids mittelst schwefelsauren Silbers in undeutlichen Krystallen gewonnen.

Doppelverbindungen des Trimethylantimonoxyds mit dem oben beschriebenen Trimethylantimonchlorid, sowie dem Bromid und Jodid, entstehen durch Verdunsten der alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen beider Componenten: Das Oxychlorid, $(CH_3)_3SbO . (CH_3)_3SbCl_2$, krystallisirt in harten glänzenden Octaëdern, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. Das Oxybromid und das Oxyjodid sind mit obiger Verbindung isomorph.

Tetramethylantimonium- (oder Antimonmethylium-) Verbindungen[1].

Tetramethylantimoniumoxydhydrat, $(CH_3)_4SbOH$. Gleich den früher beschriebenen Tetramethylverbindungen wird diese, mit stark basischen Eigenschaften begabte Verbindung durch Zersetzung des Tetramethylantimoniumjodürs (s. unten) mittelst Silberoxyds gewonnen. Durch Verdunsten des wässerigen Filtrats erhält man die Base als weisse krystallinische, zerfliessliche Masse. Dieselbe verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden, ja sie lässt sich partiell sublimiren. Als starke Base treibt sie Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt die meisten Metalloxyde aus ihren Lösungen, verhält sich überhaupt dem Kalihydrat analog.

Die Tetramethylantimoniumsalze sind in Wasser leicht, in Alkohol weniger, in Aether nicht löslich. Das Chlorür, $(CH_3)_4SbCl$, aus dem Oxydhydrat durch Salzsäure gewonnen, bildet weisse hexagonale Krystalle; es lässt sich auch durch Zersetzung des unten beschriebenen Jodürs mit Chlorsilber oder Quecksilberchlorid darstellen. Mit Platinchlorid bildet das Chlorür eine schwer lösliche krystallinische Doppelverbindung, $[(CH_3)_4SbCl]_2 . PtCl_4$.

Das Bromür, $(CH_3)_4SbBr$, wird analog dem Chlorür dargestellt, ist diesem auch sehr ähnlich.

Das Tetramethylantimoniumjodür, $(CH_3)_4SbJ$, als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller hierher gehörenden Verbindungen besonders wichtig, bildet hexagonale Krystalle, welche in Alkohol und in Wasser ziemlich leicht löslich sind (100 Thle. Wasser lösen 30 Thle.), jedoch beim Eindampfen der Lösung in Wasser zersetzt werden. Zur Gewinnung des Jodürs verfährt man genau so, wie bei der Darstellung des Trimethylantimons angegeben ist; jedoch lässt man das erste Destillat sofort in der Vorlage mit überschüssigem Jodmethyl zusammentreten.

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. **78**, 93 u. **84**, 44.

Das Trimethylantimon vereinigt sich so direct mit dem Jodmethyl zu dem Jodür. Die nach kurzer Zeit fest gewordene Masse wird aus Wasser umkrystallisirt. Das Jodür kann auch durch Erhitzen von Antimon mit Jodmethyl auf 140^0 gewonnen werden [1]).

Mit Quecksilberjodid, sowie -Cyanid bildet das Jodür Doppelsalze; Quecksilberchlorid führt das Jodür in Chlorür über.

Tetramethylantimoniumsulfid, $[(CH_3)_4Sb]_2S$, wird als grünes, in Wasser und Alkohol lösliches, mit Wasserdämpfen flüchtiges Pulver erhalten, wenn eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung des Tetramethylantimoniumoxydhydrats mit der gleichen Menge des letzteren vermischt und dann unter Luftabschluss rasch verdampft wird. Das Sulfür wird beim Stehen an der Luft oxydirt.

Salpetersaures Tetramethylantimonium, $(CH_3)_4SbONO_2$, bildet sehr beständige, salpeterähnliche Krystalle, welche, stark erhitzt, verpuffen; es wird am besten durch Zersetzen des Jodürs mit salpetersaurem Silber dargestellt. Mittelst schwefelsauren Silbers erhält man so das neutrale schwefelsaure Tetramethylantimonium,

$$[(CH_3)_4Sb]_2O_2SO_2 + 5\,H_2O,$$

in rhombischen Krystallen, welche schon bei 120^0 zersetzt zu werden beginnen. Beim Eindunsten ihrer Lösung mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure krystallisirt das saure schwefelsaure Salz, in vierseitigen abgestumpften Tafeln aus; dasselbe geht durch häufiges Lösen in Wasser in das neutrale über. Kohlensaures Tetramethylantimonium, $[(CH_3)_4Sb]_2O_2CO$, entsteht durch Zersetzen des Jodürs mit kohlensaurem Silber und bildet undeutliche, leicht zersetzbare Krystalle; das saure Salz krystallisirt in leicht zerfliesslichen Nadeln aus einer mit Kohlensäure gesättigten, dann eingedampften Lösung der freien Base.

Tetramethylantimon, $(CH_3)_4Sb$, und Pentamethylantimon, $(CH_3)_5Sb$, sollen nach Buckton [2]) durch die Einwirkung von Zinkmethyl auf Tetramethylantimoniumjodür entstehen. Man erhält bei dieser Reaction zwei Flüssigkeiten, welche in Wasser unlöslich sind, und welche wegen ihrer verschiedenen Siedepunkte getrennt werden können; die eine destillirt zwischen 86^0 und 96^0 über- und besitzt die Zusammensetzung: $(CH_3)_4Sb$ (vielleicht die Doppelverbindung $(CH_3)_3Sb\,.\,(CH_3)_5Sb$). Die höher, zwischen 96^0 und 100^0 siedende Portion ist nach der Analyse Pentamethylantimon. Ueber das chemische Verhalten beider Verbindungen ist Nichts bekannt.

[2]) Buckton, Jahresber. d. Chem. 1860, 374. [2]) Jahresber. d. Chem. 1860, 374. S. auch Landolt, Ann. Chem. Pharm. 84, 46.

Aethylhaltige Antimonverbindungen.

Triäthylantimon[1]), Stibtriäthyl, $(C_2H_5)_3Sb$.

Während Mono- und Diäthylantimonverbindungen bisher nicht bekannt sind, ist das Triäthylantimon mit seinen Abkömmlingen sorgfältig untersucht. Dasselbe ist ein stark lichtbrechendes, dünnflüssiges Liquidum von zwiebelartigem Geruch, in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich; es siedet ohne Zersetzung bei 158,5° (unter 730 mm Druck); bei 16° beträgt sein specif. Gew. 1,3244.

Zur Darstellung des Triäthylantimons verfährt man genau so, wie für die Gewinnung des Trimethylantimons S. 762 beschrieben ist; nur lässt man, statt Jodmethyls, Jodäthyl auf das Gemenge von Antimonkalium und Sand einwirken. Da sich auch hierbei neben Triäthylantimon Teträthylantimoniumjodür bildet, so destillirt man das Rohproduct noch einmal über Antimonkalium. Um reines Triäthylantimon zu gewinnen, ist es zweckmässig, durch Einwirkung von Jod auf das Rohproduct Triäthylantimonjodid (s. unten) darzustellen und dieses mit Zink zu destilliren:

$$(C_2H_5)_3SbJ_2 + Zn = ZnJ_2 + (C_2H_5)_3Sb.$$

Eine andere Methode der Darstellung beruht auf der Wechselwirkung von Zinkäthyl und Dreifach-Chlorantimon:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = 2\,(C_2H_5)_3Sb + 3\,ZnCl_2.$$

Näheres über die Ausführung dieser „sehr ergiebigen Methode“[2]) ist nicht angegeben. Statt des Zinkäthyls kann auch Quecksilberäthyl, $Hg(C_2H_5)_2$, angewandt werden.

Durch Einwirkung einer alkoholischen Triäthylantimonlösung auf alkoholisches Platin- oder Goldchlorid[3]) entstehen schön krystallisirende Verbindungen von der Zusammensetzung $Pt''(C_2H_5)_6Sb_2Cl_2$, resp. $Au'(C_2H_5)_3SbCl$; man erkennt leicht, dass erstere dem Platinammoniumchlorid, $PtH_6N_2Cl_2$, entspricht. Sie haben die Bezeichnung: Plato-, resp. Aurostibäthyliumchlorid erhalten.

Chemisches Verhalten des Triäthylantimons. — Das Triäthylantimon ist ausserordentlich reactionsfähig; bei reichlichem Luftzutritt und im Sauerstoff verbrennt es mit glänzender Flamme zu Antimonoxyd; bei langsamer Oxydation an der Luft oder unter Wasser, sowie beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung bildet sich das unten beschriebene Triäthylantimonoxyd oder die Verbindung desselben mit Antimonoxyd. Die Verbindungen, welche aus dem Triäthylantimon durch Einwirkung der Haloïde, sowie von Schwefel und Selen, unter starker Wärme-

[1]) Löwig u. Schweizer, Ann. Chem. Pharm. **75**, 315. 327. [2]) A. W. Hofmann, daselbst **103**, 357. [3]) A. W. Hofmann, daselbst **103**, 357.

entwickelung entstehen, sind unten abgehandelt. Mineralsäuren wirken auch auf das Triäthylantimon ein, concentrirte Salpetersäure so heftig, dass es verbrennt; durch verdünnte wird salpetersaures Triäthylantimonoxyd gebildet. Durch Einwirkung concentrirter Salzsäure entsteht unter Wasserstoffentwickelung Triäthylantimonchlorid, $(C_2H_5)_3SbCl_2$:

$$(C_2H_5)_3Sb + 2HCl = H_2 + (C_2H_5)_3SbCl_2.$$

Man erkennt aus allen diesen Reactionen, dass das Triäthylantimon als eine Verbindung des dreiwerthigen Antimons ausserordentlich leicht in Körper übergeht, welche das fünfwerthige Antimon enthalten. Im Folgenden sind diese letzteren [1]) genauer beschrieben.

Triäthylantimonchlorid, $(C_2H_5)_3SbCl_2$, ist eine farblose, nach Terpentin riechende Flüssigkeit von 1,54 specif. Gew., in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich; es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Zu seiner Darstellung zersetzt man Triäthylantimon durch rauchende Salzsäure oder durch Einleiten von Salzsäuregas, oder noch besser fällt man die Lösung von salpetersaurem Triäthylantimonoxyd mit starker Salzsäure und reinigt das ausgeschiedene Oel durch Waschen mit Wasser. Fast alle Salze des Triäthylantimonoxyds werden in gleicher Weise durch Salzsäure zerlegt.

Triäthylantimonbromid, $(C_2H_5)_3SbBr_2$, bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,953 specif. Gew. und von Terpentingeruch; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht. Bei -10^0 wird dasselbe fest und krystallinisch. Zur Darstellung des Bromids vermischt man die alkoholischen Lösungen gleicher Molecüle Brom und Triäthylantimon, indem man für starke Abkühlung Sorge trägt, und fällt dann aus dem Producte durch Zusatz von Wasser das Bromid aus. Dasselbe verhält sich genau dem Bromkalium analog; durch Chlor wird Brom abgeschieden, durch Schwefelsäure Bromwasserstoff frei gemacht etc.

Triäthylantimonjodid, $(C_2H_5)_3SbJ_2$, krystallisirt in farblosen, bei $70,5^0$ schmelzenden Nadeln, sublimirt partiell bei 100^0; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Dasselbe wird durch Zusatz von Jod zu der alkoholischen Lösung von Triäthylantimon dargestellt; das durch Verdunsten gewonnene Product muss zur Reinigung mehrfach aus Alkohol und aus Aether umkrystallisirt werden. Das Jodid entsteht ferner beim Erhitzen von grob gepulvertem Antimon mit Jodäthyl [2]) auf 140^0.

Das Jodid verhält sich gegen Chlor, Brom, sowie gegen Metallsalze dem Jodkalium analog. Das Jod ist darin ziemlich lose gebunden; dass dasselbe durch Zink beim Erwärmen der Verbindung entzogen wird, ist oben

[1]) Löwig u. Schweizer, Ann. Chem. Pharm. 75, 329 ff. [2]) Buckton, Jahresber. d. Chem. 1860, 372.

S. 765 erwähnt. Durch Einwirkung von Zinkäthyl[1]) auf Triäthylantimonjodid entsteht eine teigige Masse, welche bei der Destillation neben Triäthylantimon eine schwere, kohlenstoff- und wasserstoffreiche Flüssigkeit übergehen lässt, vielleicht Pentäthylantimon:

$$(C_2H_5)_3SbJ_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnJ_2 + (C_2H_5)_5Sb.$$

Triäthylantimonoxyd, $(C_2H_5)_3SbO$.

Dasselbe wird durch Verdunsten seiner wässerigen Lösung im Vacuum als heller Syrup gewonnen, welcher nach und nach zu einer festen amorphen Masse erstarrt; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bildet, einem Metalloxyde analog, mit Säuren Salze, die unten beschrieben sind.

Zur Darstellung des Oxyds zersetzt man eine Lösung des Triäthylantimonoxyjodids (s. unten) mit Silberoxyd[2]), fällt aus dem Filtrate das gelöste Silberoxyd durch Jodwasserstoffsäure, und lässt dann im Vacuum verdunsten. Auf dieselbe Weise kann man das Oxyd aus dem Triäthylantimonjodid (s. oben) gewinnen. Zweckmässig ist es ferner, das Oxyd aus seinem schwefelsauren Salz (s. unten) durch Zersetzung mit Barythydrat darzustellen; der nach dem Verdunsten des Filtrats bleibende Rückstand giebt an Alkohol eine Verbindung des Oxyds mit Baryt ab, welche durch Kohlensäure zersetzt wird. Das Triäthylantimonoxyd kann auch aus dem Triäthylantimon durch Schütteln einer alkoholischen Lösung desselben mit Quecksilberoxyd, sowie durch directe, aber langsame Oxydation mittelst Sauerstoffs gewonnen werden; im letzteren Falle bildet sich ausserdem immer die Doppelverbindung des Oxyds mit Antimonoxyd (s. unten) in wechselnden Mengen.

Das Triäthylantimonoxyd ist an der Luft, selbst beim Erwärmen, ziemlich beständig. Seine Lösung verhält sich den Alkalien ähnlich, indem sie aus Metallsalzlösungen die Oxydhydrate fällt.

Die Salze des Triäthylantimonoxyds sind in Wasser leicht löslich. Das salpetersaure, $(C_2H_5)_3SbO_2(NO_2)_2$, bildet rhomboïdale Krystalle vom Schmelzpunkt 62,5^0, welche sich mit saurer Reaction leicht in Wasser lösen, in Alkohol schwerer löslich sind. Dasselbe wird durch Behandeln des Triäthylantimons mit verdünnter Salpetersäure dargestellt; die saure, nach dem Abfiltriren von dem partiell gebildeten Antimonoxyd erhaltene Flüssigkeit liefert beim Eindampfen das Salz, welches auch durch Sättigen des Triäthylantimonoxyds mit verdünnter Salpetersäure gewonnen werden kann.

[1]) Buckton, Jahresber. d. Chem. 1860, 372. [2]) Merck, Ann. Chem. Pharm. 97, 322.

Basisch salpetersaures Triäthylantimonoxyd,

$$(C_2H_5)_3Sb \begin{cases} OH \\ ONO_2 \end{cases},$$

wird durch Zersetzung des Triäthylantimonoxyjodids (s. unten) mit salpetersaurem Silber erhalten und bildet, im Vacuum eingedunstet, eine strahlige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Neutrales schwefelsaures Triäthylantimonoxyd, $(C_2H_5)_3SbO_2SO_2$, ist schwer zum Krystallisiren zu bringen, da es sehr leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist; man stellt es durch Zersetzen von Triäthylantimonsulfid (s. folg. S.) mittelst schwefelsauren Kupfers dar.

Basisch schwefelsaures Triäthylantimonoxyd,

$$[(C_2H_5)_3Sb]_2 \begin{cases} O_2H_2 \\ O_2SO_2 \end{cases},$$

erhält man als höchst zerfliesslichen Syrup durch Zersetzung des Oxyjodids mit schwefelsaurem Silber.

Als Doppelverbindungen des Triäthylantimonoxyds sind das Triäthylantimonoxyjodid [1]) und das aus diesem dargestellte Oxychlorid und Oxybromid zu betrachten. Ersteres,

$$(C_2H_5)_3SbO \,.\, (C_2H_5)_3SbJ_2,$$

krystallisirt aus seiner ätherischen Lösung in glänzenden Octaëdern; es bildet sich beim Eindampfen von Triäthylantimonjodid mit wässerigem Ammoniak an der Luft, auch beim Verdunsten eines Gemenges von dem Jodid mit Triäthylantimon bei mangelhaftem Luftzutritt. Zur Reindarstellung der Verbindung ist es zweckmässig, die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Triäthylantimonjodid und -oxyd einzudunsten. Dass das Oxyjodid zur Gewinnung des Triäthylantimonoxyds dienen kann, ist oben mitgetheilt. Das entsprechende Oxybromid,

$$(C_2H_5)_3SbO \,.\, (C_2H_5)_3SbBr_2,$$

wird durch Zersetzung des Oxyjodids mittelst einer wässerigen Quecksilberbromidlösung gewonnen, analog das Oxychlorid mittelst Quecksilberchlorids. Beide Körper bilden zerfliessliche Krystalle.

Triäthylantimonoxyd-Antimonoxyd [2]), antimonigsaures Triäthylantimonoxyd, $(C_2H_5)_3SbO \,.\, Sb_2O_3$, ist ein bei der unvollkommenen Oxydation des Triäthylantimons sehr leicht entstehendes Product (vergl. S. 765); zu seiner Darstellung lässt man eine ätherische Lösung des Triäthylantimons bei ungehindertem Luftzutritt verdunsten. Der Rückstand wird mit Aether-Alkohol digerirt, und so das gleichzeitig gebildete Triäthylantimonoxyd entfernt. Die Doppelverbindung bleibt als amorphes weisses Pulver zurück; sie löst sich leicht in Wasser, sowie in Alkohol. Schwefelwasserstoff erzeugt die correspondirende Schwefelverbindung (s. folg. S.).

[1]) Merck, Ann. Chem. Pharm. 97, 330. Strecker, daselbst 105, 308.
[2]) C. Löwig, daselbst 88, 323.

Triäthylantimonsulfid, $(C_2H_5)_3SbS$, dem Oxyd vollkommen entsprechend, wird durch Digeriren einer ätherischen Triäthylantimonlösung mit Schwefelblumen und durch Verdunsten des Filtrats, in sehr leichten silberglänzenden Krystallen erhalten, welche in Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich sind und nahe über 100° schmelzen. Auch durch vorsichtiges Vermischen der beiden Componenten unter Wasser lässt sich die Verbindung darstellen. Die wässserige Lösung des Sulfids fällt aus Metallsalzlösungen die Schwefelmetalle.

Triäthylantimonsulfid-Antimonsulfid, $(C_2H_5)_3SbS . Sb_2S_3$, entsteht, wie schon erwähnt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung des antimonigsauren Triäthylantimonoxyds (vor. S.) als hellgelber amorpher Niederschlag; dieselbe Verbindung wird auch durch Eintragen von frisch gefälltem, freien Schwefel enthaltendem Schwefelantimon in eine alkoholische Lösung von überschüssigem Triäthylantimon gewonnen. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Doppelsulfid unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Abscheidung von Schwefelantimon und Bildung von schwefelsaurem Triäthylantimonoxyd zersetzt.

Triäthylantimonselenid, $(C_2H_5)_3SbSe$, wird analog dem Sulfid und in Krystallen, welche diesem sehr ähnlich sind, durch Erwärmen einer ätherischen Triäthylantimonlösung mit gefälltem Selen gewonnen.

Teträthylantimonium- (Stibäthylium-) Verbindungen [1]).

Teträthylantimoniumoxydhydrat, $(C_2H_5)_4SbOH$.

Dasselbe wird genau, wie die entsprechenden Verbindungen (S. 763 und früher) durch Zersetzung der wässerigen Lösung von Teträthylantimoniumjodür (s. unten) mittelst Silberoxyds dargestellt. Das anfangs im Wasserbade, zuletzt im Vacuum verdunstete stark alkalische Filtrat hinterlässt die freie Base als nicht erstarrendes Oel, welches sich in Wasser, sowie in Alkohol, sehr leicht löst. Dasselbe verhält sich gegen Salzlösungen durchaus dem Kalihydrat analog; Ammoniak wird aus dessen Salzen ausgetrieben, Metalloxydhydrat aus den bez. Lösungen gefällt.

Durch Neutralisation der Base mit Säuren erhält man die Salze des Teträthylantimoniumoxydhydrats; dieselben sind sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich. Teträthylantimoniumchlorür, $(C_2H_5)_4SbCl$, bildet zerfliessliche Nadeln, welche eine nicht bestimmte Menge Krystallwasser enthalten; man gewinnt das Chlorür

1) R. Löwig, Ann. Chem. Pharm. 97, 322 ff.

durch Sättigen der Base mit Salzsäure oder durch Zersetzung des Jodürs mittelst Quecksilberchlorids. Mit Platinchlorid [1]) tritt dasselbe zu dem Doppelsalz, $[(C_2H_5)_4SbCl]_2 . PtCl_4$, zusammen, welches krystallisirt. Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das Chlorür in wechselnden Verhältnissen: die Verbindungen, $[(C_2H_5)_4SbCl]_2 . (HgCl_2)_3$ und $[(C_2H_5)_4SbCl]_4 . (HgCl_2)_3$, sind dargestellt; die erstere bildet lösliche Blättchen, die andere ist ein schwer lösliches Krystallpulver.

Teträthylantimoniumbromür, $(C_2H_5)_4SbBr$, genau wie das Chlorür erhalten, krystallisirt in weissen wasserhaltigen, jedoch luftbeständigen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Teträthylantimoniumjodür, $(C_2H_5)_4SbJ$, aus welchem alle hierher gehörenden Verbindungen dargestellt werden, krystallisirt aus einer langsam verdunstenden wässerigen Lösung in hexagonalen Säulen, welche $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, aus einer heiss gesättigten Lösung schiesst es in Nadeln an; auch in Krystallwarzen mit der Hälfte Wasser ($^3/_4$ Mol.) wird es zuweilen gewonnen. Das Jodür löst sich ziemlich leicht in Wasser (19 Thle. des bei 100^0 getrockneten Salzes erfordern 100 Thle. Wasser von 20^0); noch leichter ist es in Alkohol löslich. Man gewinnt das Salz durch Erhitzen des Triäthylantimons mit Jodäthyl und überschüssigem Wasser auf 100^0 im geschlossenen Rohr und durch Verdunsten der resultirenden wässerigen Lösung. Das Jodür ist, wie leicht begreiflich, ein constantes Nebenproduct bei der Darstellung des Triäthylantimons, indem das primär gebildete Triäthylantimon immer Jodäthyl, mit welchem es sich leicht vereinigt, vorfindet.

Mit Quecksilberjodid verbindet sich das Jodür in zwei Verhältnissen zu Doppelsalzen, welche genau den Chlorverbindungen (s. oben) entsprechen. Das eine, $[(C_2H_5)_4SbJ]_2 . (HgJ_2)_3$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in hexagonalen Säulen, welche in Wasser unlöslich sind; es scheidet sich als erstarrendes Oel ab, wenn eine Lösung des Jodürs mit heisser Quecksilberchloridlösung vermischt wird; zugleich bildet sich das oben beschriebene Teträthylantimoniumchlorür, welches sich in Lösung befindet. Das andere Doppelsalz von der Zusammensetzung, $[(C_2H_5)_4SbJ]_4 . (HgJ_2)_3$, wird durch Eintragen von frisch gefälltem Quecksilberjodid in eine warme Lösung des Teträthylantimoniumjodürs dargestellt; die nach dem Erkalten wachsartige Masse krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Säulen, welche in Wasser, sowie in Aether unlöslich sind.

Andere Teträthylantimoniumsalze sind wohl dargestellt, aber nicht näher beschrieben; das salpetersaure und schwefelsaure krystallisiren, sind aber sehr zerfliesslich, ähnlich das ameisen-, oxal-, essig- und weinsaure Teträthylantimonium.

[1]) Buckton, Jahresber. d. Chem. 1860, 373.

Das dem Oxydhydrat correspondirende Teträthylantimoniumsulfhydrat, $(C_2H_5)_4SbSH$, ist ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Oel, welches in seiner Reaction auf Metallsalzlösungen sich dem Kaliumsulfhydrat analog verhält; es wird durch Sättigen einer wässerigen Lösung des Oxydhydrats mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten derselben im Vacuum dargestellt.

Methyltriäthylantimoniumverbindungen [1]).

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Körper dient das, durch Vereinigung von Triäthylantimon mit Jodmethyl entstehende Methyltriäthylantimoniumjodür (s. unten). Aus diesem wird die freie Base, das Methyltriäthylantimoniumoxydhydrat,

$$(CH_3)(C_2H_5)_3SbOH,$$

durch Zersetzung mittelst Silberoxyds und Verdunsten der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung im Vacuum dargestellt. Dasselbe ist ein dickes Oel von bitterem Geschmack und stark alkalischer Reaction, welches sich leicht in Wasser und in Alkohol löst; es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die Base verhält sich gegen Metallsalzlösungen genau wie Teträthylantimoniumoxydhydrat. Auch ihre Salze sind denen des letzteren sehr ähnlich: Methyltriäthylantimoniumchlorür, $(CH_3)(C_2H_5)_3SbCl$, bildet kleine luftbeständige Nadeln, welche in Wasser, sowie in Alkohol löslich sind; man gewinnt es durch Eindunsten einer mit Salzsäure neutralisirten Lösung der Base. Dasselbe Salz entsteht auch durch Zersetzung des unten beschriebenen Jodürs mit der richtigen Menge Quecksilberchlorid neben einem in Wasser unlöslichen Doppelsalze (s. unten).

Methyltriäthylantimoniumjodür, $(CH_3)(C_2H_5)_3SbJ$, krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in glänzenden Säulen; es ist in Wasser, sowie in Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich. Zu seiner Darstellung fügt man allmälig Jodmethyl zu Triäthylantimon, welches sich unter wenig Wasser in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche befindet; beide vereinigen sich leicht. Man befördert die Reaction durch Schütteln und Erwärmen, und krystallisirt das ausgeschiedene Jodür aus Wasser um. Dasselbe bildet mit Quecksilberjodid zwei Doppelsalze; das eine von der Zusammensetzung, $[(CH_3)(C_2H_5)_3SbJ]_2 . (HgJ_2)_3$, wird beim Vermischen der heissen Lösungen von 8 Mol. Jodür und 3 Mol. Quecksilberchlorid als Oel ausgeschieden, welches beim Erkalten erstarrt; es entsteht neben Methyltriäthylantimoniumchlorid nach der Gleichung:

$$8(CH_3)(C_2H_5)_3SbJ + 3HgCl_2 = [(CH_3)(C_2H_5)_3SbJ]_2 . (HgJ_2)_3 + 6(CH_3)(C_2H_5)_3SbCl.$$

[1]) Friedländer, Journ. pr. Chem. 70, 449.

Die Doppelverbindung krystallisirt aus kochendem Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, in gelben Nadeln; in Wasser ist sie unlöslich. Das andere Doppelsalz, $(CH_3)(C_2H_5)_3SbJ.HgJ_2$, bildet rhombische, in Wasser lösliche Tafeln; es wird durch Auflösen von frisch gefälltem Quecksilberjodid in der warmen Lösung von Methyltriäthylantimoniumjodür dargestellt.

Salpetersaures Methyltriäthylantimonium,

$$(CH_3)(C_2H_5)_3SbONO_2,$$

krystallisirt in seideglänzenden Nadeln; das schwefelsaure Salz bildet weisse, bei 100° schmelzende, sehr zerfliessliche Krystalle. Auch das oxalsaure, das ameisen- und essigsaure Salz krystallisiren.

Amylhaltige Antimonverbindungen.

Die Untersuchungen [1]) über diese Körper enthalten so manchen Widerspruch, dass es kaum möglich ist, sich ein klares Bild von der Natur der bis jetzt beschriebenen Verbindungen zu machen. Angaben liegen vor über Diamylantimon und Triamylantimon, sowie über Derivate des letzteren.

Diamylantimon, $[(C_5H_{11})_2Sb]_2$.

Diese Verbindung wird als grünlich-gelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch und bitterem Geschmack beschrieben; sie ist in Wasser gar nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Das Diamylantimon wird durch Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium gewonnen; man verfährt so, wie bei der Darstellung des Trimethylantimons beschrieben, indem man das zuerst erhaltene Product noch einmal über Antimonkalium im Kohlensäurestrom rectificirt. Das resultirende Destillat ist noch nicht Diamylantimon; dieses entsteht erst aus jenem durch längeres Erhitzen auf 80° unter Entwickelung eines mit leuchtender Flamme brennbaren Gases.

Diese von Berlé herrührenden Angaben weichen von denen Cramer's ab. Nach letzterem ist das Reactionsproduct Triamylantimon (s. unten), aus welchem kein Diamylantimon zu gewinnen ist.

[1]) Berlé, Ann. Chem. Pharm. 97, 316 u. Cramer, Jahresber. d. Chem. 1855, 590.

Das Diamylantimon raucht nicht an der Luft, erleidet jedoch durch längere Berührung mit derselben Oxydation. Ist gleichzeitig Kohlensäure zugegen, so soll ein Salz von der Zusammensetzung, $CO[OSb(C_5H_{11})_2]_2$, entstehen, welches eine zähe Flüssigkeit bildet. Auch andere salzartige Verbindungen des Radicals, welche eine zähe oder amorphe Beschaffenheit zeigen, sind beschrieben.

Triamylantimon, Stibamyl, $(C_5H_{11})_3Sb$.

Auch über diese Verbindung schwebt ein Dunkel, da die Angaben von Berlé und die von Cramer weit auseinander gehen. Jedenfalls ist Triamylantimon ein Product der Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium. Nach Berlé ist jenes eine zähe Flüssigkeit von aromatischem Geruch; es ist gar nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich, besitzt das specif. Gew. 1,1333. Da die Verbindung nicht unzersetzt flüchtig ist, so wird zu ihrer Isolirung das nach dem Erhitzen erhaltene und abgekühlte Einwirkungsproduct mit Wasser in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefässe aufgeweicht und dann mit Aether geschüttelt; nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt das noch wenig Wasser enthaltende Triamylantimon.

Nach Cramer ist dasselbe eine dünne Flüssigkeit von Zwiebelgeruch, deren specif. Gew. 1,0588 beträgt; es ist leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich; es kann im Kohlensäurestrom destillirt werden. Zu seiner Darstellung wird aus dem durch Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium gewonnenen Rohproduct das Triamylantimon abdestillirt und dann einmal über Antimonkalium rectificirt.

Die durch Vereinigung des Triamylantimons mit den Haloïden, sowie mit Sauerstoff entstehenden Verbindungen besitzen Eigenschaften, welche ihre Reindarstellung erschweren; auch hier sind die Angaben je nach der Natur des angewandten Triamylantimons widersprechend.

Triamylantimonchlorid, $(C_5H_{11})_3SbCl_2$, sowie das Bromid, werden durch vorsichtige Einwirkung von Chlor, resp. Brom auf die ätherische Lösung des Triamylantimons dargestellt; sie bilden zähe Flüssigkeiten. Das Jodid krystallisirt in Prismen. Triamylantimonoxyd, $(C_5H_{11})_3SbO$, entsteht durch directe Oxydation des Triamylantimons, am besten durch langsames Verdunsten seiner ätherischen Lösung bei ungehindertem Luftzutritt; es ist eine zähe gelbe Masse, welche in Wasser gar nicht, in absolutem Alkohol leicht löslich ist. Durch Neutralisation mit Säuren erhält man Salze, welche in Wasser unlöslich sind, eine auffallende Eigenschaft derselben, da die Salze der homologen Oxyde (s. S. 762 und 767) in Wasser leicht löslich sind. Das salpetersaure Triamylantimonoxyd, $(C_5H_{11})_3Sb(ONO_2)_2$, krystallisirt in seideglänzenden, bei 20^0 schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol leicht löslich sind. Das schwefel-

saure Salz, durch Zersetzung des Jodids (s. oben) mit schwefelsaurem Silber dargestellt, ist ein nicht krystallisirbares Oel.

Triamylantimon-Antimonoxyd entsteht als weisses, vollkommen unlösliches Pulver durch rasche Oxydation des Triamylantimons an der Luft.

Das dem Oxyd entsprechende Triamylantimonsulfid, $(C_5H_{11})_3SbS$, wird als krystallinische Masse aus ätherischer Lösung gewonnen, wenn man in Aether gelöstes Triamylantimon mit Schwefelblumen erwärmt und dann das Filtrat verdunsten lässt.

Berichtigungen.

Seite 121, Zeile 13. v. u. lies bilden statt ableiten.

Seite 122, Zeile 4 v. o. lies 6 H statt 4 H.

Seite 127, Zeile 9 v. o. ist nach dem Worte: wirkt, einzuschalten: in alkalischer Lösung.

Seite 131, Zeile 17 v. u. lies analoge statt dieselben.

Seite 202, Zeile 18 v. u. lies Aethylidendiphenyldiamin statt Aethylendiphenyldiamin.

Seite 252, Zeile 4 v. u. lies Aethylbenzenylphenylendiamin.

Seite 271, Zeile 18 v. u. lies $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_9\end{matrix}\right\}N_3J_3$ statt $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H\end{matrix}\right\}N_3J_3$.

Seite 310, Zeile 9 v. u. lies $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\(C_2H_5)_4\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N_2J_2$ statt $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\(C_2H_5)_4\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}N_2J_2$.

Seite 319, Zeile 14 v. u. lies $C_{24}H_{20}N_2$ statt $C_{24}H_{10}N_2$.

BOEKHANDEL
en Binderij
J. J. KRIJNE
Korsjespoortsteeg
AMSTERDAM

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Kolbe, Hermann, 1818-1884 / Meyer, Ernst <<von>>, / Weddige, Anton

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

Bd.: 3,1

Braunschweig 1878

Bamberg, Staatsbibliothek -- Ch.o.115(3
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11438117-6